

THESIS / THÈSE

DOCTEUR EN SCIENCES

Etude théorique des systèmes moléculaires et polymères par les méthodes de la chimie quantique et de la dynamique moléculaire

Wathelet, Valérie

Award date:
1998

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



FACULTE DES SCIENCES

Etude théorique de systèmes moléculaires et polymères par les méthodes de la chimie quantique et de la dynamique moléculaire

Dissertation présentée par
Valérie Wathelet
en vue de l'obtention du grade
de Docteur en Sciences

Composition du Jury :

Prof. Jean-Marie André (Promoteur)
Dr. Benoit Champagne (FUNDP)
Prof. Guy Evrard (FUNDP)
Prof. Jean-Pol Vigneron (FUNDP)
Prof. Sandro Massidda (université de Cagliari, Italie)

1998

A Bertrand et à ...

Au terme de cette thèse, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à toutes les personnes qui ont contribué à l'élaboration et à la clôture de ce travail de longue haleine. Tout particulièrement,

Monsieur le Professeur Jean-Marie André, promoteur de cette thèse, pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son laboratoire et pour le soutien scientifique qu'il m'a apporté tout au long de ces années;

Messieurs les Professeurs Sandro Massidda, Jean-Pol Vigneron et Guy Evrard et le Docteur Benoît Champagne pour avoir accepté si spontanément de faire partie du jury;

Un merci tout particulier au Professeur Sandro Massidda pour tout ce qu'il m'a appris. J'ai été très sensible à son enthousiasme scientifique et à son immense disponibilité.

Ma vive reconnaissance va à tous les membres du laboratoire de Chimie Théorique Appliquée qui ont créé une ambiance amicale dans laquelle j'ai pu travailler dans les meilleures conditions. Plus spécialement, le Docteur Joseph Fripiat pour son dévouement, ses nombreuses explications et ses coups de pouce mathématiques; le Docteur Benoît Champagne dont j'ai beaucoup apprécié la grande efficacité; le Docteur David Mosley dont la compétence et la patience permettent de maintenir une certaine sérénité dans la jungle des calculs théoriques; le Docteur Marie-Claude André, la note féminine du laboratoire, dont la perpétuelle bonne humeur m'a fait retrouver le sourire; le Docteur Eric Perpète et Monsieur Denis Jacquemin qui par leur ironie socratique m'ont permis de relativiser la situation lorsque le découragement pointait son nez. Aux mémorants qui chaque année ont apporté une touche personnelle à l'ambiance du paysager. A tous, merci beaucoup.

Je remercie les Facultés Notre-Dame de la Paix pour les mandats d'assistant qu'elles m'ont accordés durant cette thèse. C'est avec énormément de plaisir que j'ai exercé mes charges didactiques et de recherche durant toutes ces années.

Enfin, tout simplement merci à mes amis, ma famille et Bertrand pour leur soutien et tout ce qu'ils m'apportent.

TABLE DES MATIÈRES

I. Introduction.	1
II. Méthodologie de la chimie et de la physique théorique.	4
II.1. L'équation de Schrödinger.	4
II.2. L'approximation de Born-Oppenheimer.	6
II.3. Le modèle indépendant.	7
II.4. La variable de spin et le principe de Pauli.	8
II.5. Le déterminant de Slater.	9
II.6. Le principe des variations.	10
II.7. La théorie de Hartree-Fock.	11
II.8. Introduction de la corrélation dans le schéma Hartree-Fock.	14
II.8.A. L'interaction de configuration.	15
II.8.B. La technique de "Coupled Cluster".	18
II.8.C. Le schéma des perturbations de Møller-Plesset.	21
1) La théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger.	21
2) La théorie de Møller-Plesset.	25
II.9. La théorie de la fonctionnelle de la densité.	29
II.9.A. La densité électronique.	29
II.9.B. Le théorème de Hohenberg et Kohn.	30
II.9.C. La méthode de Kohn et Sham.	32
II.9.D. L'énergie d'échange-corrélation.	33
II.10. Les bases de fonctions.	37
II.10.A. Les fonctions gaussiennes.	38
II.10.B. Les ondes planes.	39
II.11. La résolution des équations monoélectroniques.	43
II.11.A. La méthode SCF-MO-LCAO de Roothaan.	43

II.11.B. La minimisation "suivant la plus forte pente".	46
II.12. Les systèmes périodiques.	51
II.12.A. La périodicité - Le théorème de Bloch.	52
II.12.B. La formulation des équations monoélectroniques en fonction de gaussiennes.	54
II.12.C. La formulation des équations monoélectroniques en fonction d'ondes planes.	55
II.12.D. L'approche en Hamiltonien Effectif de Valence.	57
III. Illustration numérique des méthodes de la chimie et de la physique théorique.	59
III.1. Calcul en RHF, DFT et VEH.	59
III.1.A. Calcul RHF.	59
1) Les intégrales de recouvrement.	61
2) Les intégrales monoélectroniques.	61
3) Les intégrales biélectroniques.	63
4) La matrice de densité.	63
5) La matrice de Fock.	64
6) Résolution de l'équation matricielle.	65
7) L'énergie du système.	67
III.1.B. Calcul DFT.	68
1) La matrice d'échange-corrélation.	68
2) La matrice de densité.	70
3) La matrice de Fock.	70
4) Résolution de l'équation matricielle.	71
5) L'énergie du système.	71
6) La cohérence en taille.	72
III.1.C. Calcul VEH.	73
1) La matrice des potentiels effectifs atomiques.	73

2) La matrice de Fock.	74
3) Résolution de l'équation matricielle.	74
5) L'énergie du système.	75
6) La cohérence en taille.	75
III.2. Les méthodes post Hartree-Fock.	76
III.2.A. La méthode d'interaction de configuration complète.	79
III.2.B. La méthode d'interaction de configuration en doubles excitations.	80
III.2.C. La technique "Coupled Cluster".	82
III.2.D. La théorie Møller-Plesset.	83
III.2.E. Exemples numériques.	84
IV. Méthodologie de la dynamique moléculaire.	87
IV.1. Le Lagrangien classique.	88
IV.2. Le calcul des trajectoires.	89
IV.3. La méthode de Car-Parrinello.	90
IV.3.A. Le Lagrangien de Car-Parrinello.	90
IV.3.B. Le théorème de Hellmann-Feynman.	93
IV.3.C. Les forces agissant sur les ions.	96
IV.3.D. Les forces agissant sur les fonctions d'onde électroniques.	97
IV.4. La dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer.	97
IV.5. Les fréquences de vibration.	99
IV.5.A. Calcul statique.	100
1) Approximation harmonique.	100
2) Constante de force de Hartree-Fock.	103
IV.5.B. Calcul dynamique.	107
1) Les fonctions d'autocorrélation.	107
2) La transformée de Fourier.	108

3) Estimation des fréquences.	111
V. Fréquences de vibration par la dynamique moléculaire.	114
V.1. La dynamique moléculaire de Car-Parrinello.	114
V.1.A. L'effet de la taille de la base.	114
V.1.B. Analyse des géométries optimisées.	120
1) Les molécules diatomiques.	121
2) Les molécules triatomiques.	123
V.1.C. L'effet de la masse fictive.	124
V.1.D. L'effet de l'intervalle de temps.	129
V.1.E. Analyse des fréquences de vibration issues de la dynamique moléculaire.	131
1) Les molécules diatomiques.	132
2) Les molécules triatomiques.	134
V.2. La dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer.	135
V.2.A. L'effet de l'intervalle de temps.	136
V.2.B. Analyse des fréquences de vibration issues de la dynamique moléculaire.	138
V.3. Conclusions.	139
VI. Etude du polyéthylène et du polyacétylène.	141
VI.1. Structures de bande électroniques.	141
VI.1.A. Géométrie des chaînes de polymères.	141
VI.1.B. La structure de bande du polyéthylène et du polyacétylène.	143
1) Le polyéthylène.	144
2) Le polyacétylène.	152
VI.2. Optimisation de géométrie du polyacétylène.	156
VI.3. Conclusions.	160
VII. Conclusions.	161

VIII. Annexes.	164
A1. Les fonctionnelles d'échange et de corrélation.	164
A2. Formules de base de chimie et de physique quantique.	166
A3. Formules de base de chimie et de physique quantique pour les calculs polymères.	170
IX. Bibliographie.	173
X. Publications.	182

I. INTRODUCTION

Les chimistes expérimentateurs manifestent un intérêt grandissant pour la chimie théorique. Dans cette discipline, les problèmes sont résolus par des méthodes de calcul. Un modèle du monde réel est construit, les propriétés mesurables et non mesurables peuvent alors être déterminées. Les premières sont comparées à celles déterminées expérimentalement. Cette comparaison permet de valider ou de refuser le modèle utilisé pour l'étude. Dans le cas de données expérimentales non disponibles, le modèle prévoit des quantités non encore mesurables.

Puisque la chimie s'occupe de l'étude des propriétés de substances ou de systèmes moléculaires en termes d'atomes, le challenge principal de la chimie calculatoire est de décrire ou de prévoir :

- la structure et l'énergie des différents états de ces systèmes moléculaires,
- les processus de réaction en termes d'interaction au niveau moléculaire.

Ces challenges sont énumérés par ordre de difficultés croissantes [I.1].

Ces dernières années, il est devenu possible de simuler par ordinateur la dynamique de systèmes moléculaires. Cette méthode de dynamique moléculaire résout les équations de mouvements "classiques" de Newton pour un système. Il en résulte les trajectoires de toutes les molécules composant ce système. A partir des mouvements d'un ensemble de molécules, une variété de propriétés structurales et dynamiques peuvent être déterminées. Le but final de la simulation par ordinateur des systèmes moléculaires est de calculer un comportement macroscopique à partir d'interactions microscopiques.

Toutes les quantités physiques obtenues par les simulations de dynamique moléculaire sont gouvernées par une fonction potentiel. Jusqu'à présent dans la plupart des applications de la technique de dynamique moléculaire, le potentiel a été modélisé par une somme de contributions entre deux particules [I.2]. Ce type de potentiel a joué un rôle très important pour étudier les propriétés fondamentales de particules en interaction. Comme les phénomènes étudiés sont de type intermoléculaire, les particules peuvent être assimilées aux molécules elles-mêmes. Ces dernières sont donc vues comme des entités rigides en interaction avec les voisines. On peut également considérer les molécules plus souples en

les représentant par une somme d'interactions de plusieurs types. Cependant, il est très souvent difficile de déterminer les potentiels appropriés dans les limites raisonnables de l'espace des configurations.

En 1985, R. Car et M. Parrinello [1.3.] ont introduit une méthode de dynamique moléculaire permettant d'étudier aussi bien les phénomènes intermoléculaires que intramoléculaires. Ils ont choisi de représenter le système simplement par les noyaux et les électrons qui le composent. La fonction potentiel utilisée est l'énergie totale de l'état fondamental d'un système déterminée par la théorie de la fonctionnelle de densité. Par une astuce mathématique, ils arrivent à maintenir le système dans l'état fondamental électronique tout au long de la simulation dynamique.

La dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer utilise aussi une fonction potentiel issue d'approximations de la chimie quantique, comme la théorie de Hartree-Fock, par exemple. Dans ce type de dynamique, contrairement au précédent, une étape de minimisation est requise afin d'obtenir l'état fondamental électronique.

Une partie de notre thèse de doctorat consiste à caractériser ces deux types de dynamique moléculaire. Nous avons déterminé avec succès les fréquences de vibration de petites molécules.

Préalablement, nous aurons présenté les fondements des méthodes *ab initio* de Hartree-Fock et de la fonctionnelle de la densité sur lesquelles reposent les méthodes de dynamique moléculaire que nous avons abordées. En chimie quantique, bien d'autres théories sont couramment utilisées telles que l'interaction de configuration, la technique "Coupled Cluster" et le schéma des perturbations de Møller-Plesset. Toutes ces théories reposent sur la méthode de Hartree-Fock à laquelle on introduit par différents schémas des corrections de corrélation électronique entre électrons de spin opposé. Le terme de corrélation électronique est très important car il permet de représenter plus correctement le système étudié. Nous développerons ces méthodes, nous les illustrerons et nous les utiliserons lors de nos études comparatives ainsi nous pourrions mieux percevoir les effets de l'une ou l'autre approximation sur les propriétés étudiées.

Une autre partie du travail consiste en l'étude des propriétés électroniques du polyéthylène et du polyacétylène, pour ce dernier nous

avons aussi étudié sa géométrie. Nous avons comparé nos résultats à ceux issus de différentes méthodes théoriques.

Tous ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

La présentation de notre travail s'organise comme suit :

Dans un premier temps, nous décrivons les méthodes de la chimie et de la physique théoriques telles que les théories Hartree-Fock et post Hartree-Fock ainsi que le formalisme de la fonctionnelle de la densité. Puis nous illustrons à l'aide de cas très simples solutionnés rapidement les nombreuses méthodes développées précédemment. Par la suite, nous présentons les techniques de dynamique moléculaire utilisées dans ce travail. La cinquième partie comporte les résultats obtenus par les méthodes de dynamique moléculaire de Car-Parrinello et de Born-Oppenheimer. L'étude du polyéthylène et du polyacétylène est présentée dans le sixième chapitre. Finalement, nous terminons par les conclusions et des perspectives.

II. MÉTHODOLOGIE DE LA CHIMIE ET DE LA PHYSIQUE THÉORIQUE.

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode *ab initio* de Hartree-Fock et la méthode de la fonctionnelle de la densité utilisées en chimie et en physique théorique. Toutes deux se basent sur l'équation à N électrons de Schrödinger et sur l'approximation de Born-Oppenheimer. A partir d'approximations différentes elles mènent à N équations monoélectroniques couplées. Pour des raisons historiques, nous développerons tout d'abord les théories de Hartree-Fock (HF) et post Hartree-Fock (post HF). En effet, jusque récemment, les chimistes théoriciens utilisaient presque uniquement ces méthodes HF et post HF. Actuellement, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est appliquée à de nombreux problèmes.

II.1. L'équation de Schrödinger.

La mécanique quantique a montré qu'il était impossible de définir avec précision la position de l'électron. Nous pouvons, tout au plus, parler de la probabilité (dP) de le trouver dans un élément de volume (dV) à proximité du noyau ce qui correspond à dP/dV. Cette densité de probabilité s'exprime donc par une relation qui ne peut prendre que des valeurs positives : $dP/dV = |\Psi|^2$ où Ψ est la fonction d'onde normalisée et s'exprime comme le produit d'une fonction des coordonnées électroniques (\mathbf{r}) et d'une fonction du temps (t).

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \exp\left(-\frac{2i\pi Et}{h}\right) \quad (\text{II.1.1.})$$

La mécanique ondulatoire permet de calculer Ψ . Dans la plupart des cas, les atomes et les molécules ne subissent pas d'interaction dépendante du temps. On dit que le système est dans un état stationnaire dans lequel l'énergie totale E et la densité $|\Psi|^2$ ne dépendent plus du temps. Le problème de la structure atomique et moléculaire entre dans cette catégorie, il se ramène donc à la recherche de la fonction ψ . Schrödinger [II.1.] a montré que cette fonction est solution d'une équation aux dérivées partielles qui porte son nom et que l'on écrit :

$$H \psi = E \psi \quad (\text{II.1.2.})$$

où H est un opérateur dit hamiltonien associé à l'énergie totale E.

Il est très important de remarquer que la fonction d'onde ψ est une fonction purement mathématique, sans signification physique. Seul son carré définit une grandeur physique : la densité électronique.

L'opérateur hamiltonien se compose de deux opérateurs d'énergie cinétique, l'un associé aux électrons et le second associé aux noyaux, et de trois opérateurs de type "interactions statiques" concernant respectivement la répulsion entre les électrons, l'attraction entre les électrons et les noyaux, et la répulsion entre les noyaux :

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{h^2}{8\pi^2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \\
 & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{ij}|} \\
 & - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{iA}|} \\
 & + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_{AB}|}
 \end{aligned} \tag{II.1.3.}$$

où m_e et M_A sont les masses associées à l'électron et au noyau A,
 Z_A est le nombre atomique du noyau A,
 \mathbf{r}_{ij} , \mathbf{r}_{iA} , \mathbf{R}_{AB} , sont respectivement les distances entre les $i^{\text{ème}}$ et $j^{\text{ème}}$ électrons, le $i^{\text{ème}}$ électron et le noyau A, les noyaux A et B,
 ∇_i^2 et ∇_A^2 sont les opérateurs Laplaciens associés aux électrons et aux noyaux.

Cet opérateur hamiltonien est exprimé dans les unités du système international. Généralement les chimistes théoriciens préfèrent utiliser les unités atomiques pour exprimer leurs résultats. Les facteurs de conversion pour les grandeurs les plus utiles sont donnés dans le tableau (I.1.1.).

Valeur physique	Symbole physique	Quantité en SI	Quantité en u.a.
Longueur	a_0	$5.29177 \cdot 10^{-11} \text{ m}$	1
Masse	m_e	$9.109534 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	1
Charge	e	$1.602189 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	1
Energie	hartree	$4.35944 \cdot 10^{-18} \text{ J}$	1
Moment dipolaire	$\mu = e a_0$	$8.4784 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$	1
Permittivité du vide	ϵ_0	$8.854188 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$	$4\pi\epsilon_0=1$
Constante de Planck	h	$6.626176 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$	$h/2\pi=1=\hbar$
Temps	t	$2.4177 \cdot 10^{-17} \text{ s}$	1

Tableau I.1.1. : Relation entre le système international (SI) et le système d'unité atomique (u.a.) [II.2].

II.2. L'approximation de Born-Oppenheimer [II.3].

L'approximation de Born-Oppenheimer est essentielle en chimie et en physique théorique. Sachant que l'énergie cinétique est inversement proportionnelle à la masse des particules et que le noyau d'hydrogène, le plus léger qui existe, est environ 1836 fois plus lourd que l'électron, le mouvement nucléaire est beaucoup plus lent. En conséquence, il est raisonnable de considérer que les électrons se meuvent dans un champ de noyaux fixes. Le terme cinétique nucléaire peut dès lors être négligé et en unité atomique, l'hamiltonien décrivant le mouvement de N électrons dans un champ de noyaux fixes devient :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{iA}|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_{AB}|} \quad (\text{II.2.1.})$$

Dans cet hamiltonien, les coordonnées des noyaux entrent de manière classique et non plus quantique; aucun opérateur différentiel n'agit sur elles. Il

est donc possible de définir un hamiltonien purement électronique et une contribution des noyaux.

$$H = H^{\text{elec}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_{AB}|} \quad (\text{II.2.2.})$$

La fonction d'onde, ψ , dépend explicitement des coordonnées électroniques, mais considère les positions des noyaux comme des paramètres. Cela signifie que pour différents arrangements des noyaux, ψ est différente et fonction des coordonnées électroniques.

$$H^{\text{elec}} \psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) = E^{\text{elec}} \psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \quad (\text{II.2.3.})$$

L'énergie électronique associée à la fonction d'onde ψ de N électrons s'obtient :

$$\begin{aligned} E^{\text{elec}} \langle \psi | \psi \rangle &= \langle \psi | H^{\text{elec}} | \psi \rangle \\ &= \left\langle \psi \left| -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{iA}|} \right| \psi \right\rangle \\ &= \left\langle \psi \left| -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \right| \psi \right\rangle \\ &\quad + \left\langle \psi \left| \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} \right| \psi \right\rangle \\ &\quad - \left\langle \psi \left| \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{iA}|} \right| \psi \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{II.2.4.})$$

L'énergie totale du système est la somme de l'énergie électronique et de la répulsion nucléaire :

$$E = E^{\text{elec}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_{AB}|} \quad (\text{II.2.5.})$$

II.3. Le modèle indépendant.

La résolution analytique de l'équation de Schrödinger (II.2.3.) est impossible pour un système possédant plusieurs électrons. Ceci est dû au terme de répulsion entre électrons. Dans le modèle indépendant, ce terme est négligé, l'opérateur hamiltonien électronique se simplifie donc en :

$$H_{MI}^{\text{elec}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{iA}|} = \sum_{i=1}^N h_i \quad (\text{II.3.1.})$$

H_{MI}^{elec} comprend l'opérateur "énergie cinétique" d'un gaz d'électrons sans interaction et d'une contribution due aux interactions entre électrons et noyaux. Cet opérateur hamiltonien électronique se résume à une somme de N hamiltoniens effectifs à un électron, h_i . La fonction d'onde est un simple produit de N fonctions d'onde, ϕ_i , associées chacune à un électron. Ce produit est appelé le produit de Hartree :

$$\psi_{MI}(\{\mathbf{r}_i\}) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II.3.2.})$$

où ψ_{MI} est une fonction propre de H_{MI}^{elec} , et où la valeur propre E^{elec} est une somme d'énergies monoélectroniques, ε_i , valeurs propres des opérateurs monoélectroniques, h_i :

$$E_{MI}^{\text{elec}} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (\text{II.3.3.})$$

II.4. La variable de spin et le principe de Pauli.

Très tôt l'expérience a montré que la description de l'électron par ses seules coordonnées d'espace est insuffisante pour représenter correctement les phénomènes atomiques et moléculaires. En effet, Stern et Gerlach (1922) [II.4.] firent passer dans un champ magnétique un faisceau d'atomes d'argent et observèrent que les atomes sont déviés dans deux directions distinctes. Chaque atome d'argent possède un électron (5s) non apparié et dès lors un moment magnétique qui ne peut prendre que deux orientations dans le champ magnétique. Ainsi, suite à ces expériences, Uhlenbeck et Goudsmit [II.5.] furent conduits à introduire une nouvelle coordonnée : le spin (s_i). La mécanique quantique traite une particule dans un espace à quatre dimensions. Elle doit donc posséder quatre nombres quantiques, en plus des nombres quantiques principal (n), angulaire (l) et magnétique (m), on introduit le nombre quantique de spin qui ne peut correspondre qu'à deux états α et β . La fonction d'onde ψ est un produit de fonctions d'onde monoélectroniques, χ_i . Ces fonctions d'onde monoélectroniques sont factorisables en une partie spatiale, $\phi_i(\mathbf{r}_i)$, et une fonction de spin, σ_i :

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \prod_{i=1}^N \chi_i(\mathbf{x}_i) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}_i) \sigma_i(s_i) \quad (\text{II.4.1.})$$

où $x_i = (r_i, s_i)$ représente les coordonnées d'espace (r_i) et de spin (s_i) de l'électron i .

Les fonctions de spin peuvent prendre deux valeurs $\alpha(s)$ et $\beta(s)$ correspondant respectivement aux spins "up" et "down". Elles sont orthonormales :

$$\begin{aligned} \int ds \alpha^*(s) \alpha(s) &= \int ds \beta^*(s) \beta(s) = 1 \\ \langle \alpha | \alpha \rangle &= \langle \beta | \beta \rangle = 1 \end{aligned} \quad (\text{II.4.2.})$$

et

$$\begin{aligned} \int ds \alpha^*(s) \beta(s) &= \int ds \beta^*(s) \alpha(s) = 0 \\ \langle \alpha | \beta \rangle &= \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \end{aligned} \quad (\text{II.4.3.})$$

De par le principe de Pauli, une fonction d'onde électronique doit être antisymétrique par rapport à la permutation des coordonnées x (à la fois d'espace et de spin) de deux électrons i et j .

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\psi(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N) \quad (\text{II.4.4.})$$

Ce principe d'antisymétrie mène immédiatement à l'expression habituelle du principe d'exclusion de Pauli [II.6.]; c'est-à-dire qu'un seul électron occupe une spin orbitale (χ_i). Donc la fonction d'onde doit non seulement satisfaire à l'équation de Schrödinger mais également au principe d'antisymétrie de Pauli.

II.5. Le déterminant de Slater [II.7.].

Le produit de Hartree (II.3.2.) ne satisfait pas au principe d'antisymétrie de Pauli. Pour remplir cette condition, la fonction d'onde antisymétrique d'un système à N électrons occupant N spin orbitales ($\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N$) s'écrit comme un déterminant :

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \dots & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \dots & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \dots & \dots & \dots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \dots & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.5.1.})$$

Ce déterminant est généralement appelé le déterminant de Slater. Le coefficient $(N!)^{-1/2}$ est le facteur de normalisation. On ne spécifie pas quel

électron occupe quelle spin orbitale. Interchanger les coordonnées de deux électrons correspond à inverser deux lignes du déterminant de Slater, ce qui modifie le signe du déterminant. Si deux électrons occupent la même spin orbitale, le déterminant s'annule. Ainsi deux électrons de même spin ne peuvent donc se trouver au même endroit. Par contre deux électrons de spin opposé peuvent occuper la même orbitale et cohabiter au même endroit, on dit qu'ils ne sont pas corrélés. Le déterminant de Slater incorpore donc uniquement la corrélation entre deux électrons de spin parallèle.

II.6. Le principe des variations.

A partir d'une fonction d'onde normalisée ψ^{app} et de l'hamiltonien électronique exact $H_{\text{exact}}^{\text{elec}}$, nous obtenons l'énergie E . Dans l'état fondamental, l'énergie exacte du système ε_0 est toujours inférieure à toutes les énergies E correspondant aux fonctions approchées :

$$\varepsilon_0 < E = \int \int \dots \int \psi^{\text{app}} \hat{H} \psi^{\text{app}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (\text{II.6.1.})$$

Ce théorème est bien connu sous le nom de "principe des variations de Rayleigh-Ritz". A partir d'une fonction d'onde approchée, nous minimiserons l'énergie totale de façon à tendre vers l'énergie exacte mais nous n'obtiendrons jamais une énergie inférieure à cette énergie exacte.

La fonction d'onde électronique doit normalement être représentée par un produit antisymétrisé de spin orbitales factorisables en une fonction spatiale et une fonction de spin. Pour un état biélectronique excité, le singulet et une composante du triplet requiert la combinaison de deux produits antisymétrisés pour être factorisable. L'énergie correspondant à cette fonction d'onde est égale ou supérieure à l'énergie exacte. A partir de maintenant, les théories de Hartree-Fock et de la fonctionnelle de la densité s'élaborent différemment. Dans la théorie de Hartree-Fock, nous parlons préférentiellement de fonctions d'onde et nous faisons des approximations à ce propos. Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, la variable fondamentale est comme son nom l'indique la densité électronique. Finalement dans chacune des deux théories nous aboutissons aux mêmes formulations de N fonctions à un électron.

II.7. La théorie de Hartree-Fock [II.8.].

La méthode proposée indépendamment par R. Hartree et V. Fock en 1928, se base sur le principe des variations et permet de trouver une fonction d'onde approchant au mieux la fonction d'onde exacte. Une formulation du théorème des variations s'exprime en utilisant une fonctionnelle $J(\psi)$:

$$J(\psi) = \int \dots \int \psi (H - \varepsilon_0) \psi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = \langle \psi | H - \varepsilon_0 | \psi \rangle \quad (\text{II.7.1.})$$

La fonction d'onde correspondant à l'énergie la plus proche de la valeur exacte s'obtient en annulant la première variation de J ; $\delta J(\psi) = 0$ est obtenue en faisant varier ψ de $\delta\psi$. Elle vaut :

$$\delta J(\psi) = 2 \int \delta\psi (H - \varepsilon_0) \psi d\tau = 0 \quad (\text{II.7.2.})$$

Dans la théorie de Hartree-Fock, la fonction d'onde est représentée par un produit antisymétrisé, ou déterminant de Slater, construit à partir de fonctions d'onde monoélectroniques obtenues en résolvant l'équation :

$$F(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_i \chi_i(\mathbf{x}_1) \quad (\text{II.7.3.})$$

$$\text{où } F(\mathbf{x}_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{1A}|} + v_{\text{HF}}(\mathbf{x}_1) \quad (\text{II.7.4.})$$

$F(\mathbf{x}_1)$ est couramment appelé l'opérateur de Fock. $v_{\text{HF}}(\mathbf{x}_1)$ est le potentiel de Hartree-Fock appliqué à l'électron 1. Il correspond aux interactions moyennes ressenties par l'électron 1 dues à la présence des autres électrons. Il s'écrit de manière plus détaillée :

$$v_{\text{HF}}(\mathbf{x}_1) = \sum_{j=1}^N [J_j(\mathbf{x}_1) - K_j(\mathbf{x}_1)] \quad (\text{II.7.5.})$$

$J_j(\mathbf{x}_1)$ est appelé l'opérateur de Coulomb, il représente le potentiel de répulsion électronique créé en un point \mathbf{x}_1 par la densité $\chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_2)$:

$$J_j(\mathbf{x}_1) = \int \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \quad (\text{II.7.6.})$$

Le principe de Pauli empêche les électrons de spin identique de se trouver simultanément au même endroit de l'espace. Les électrons de spin égal ont donc tendance à moins se cotoyer, et ceci entraîne que l'énergie de répulsion moyenne entre ces électrons est inférieure au terme coulombien pur.

Cette forme d'écrantage porte le nom d'échange. $K_j(x_1)$ représente l'opérateur d'échange, il est dit non-local car il dépend de la spin orbitale sur laquelle il opère :

$$K_j(x_1)\chi_i(x_1) = \left[\int \chi_j^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(x_2) dx_2 \right] \chi_j(x_1) \quad (\text{II.7.7.})$$

Remarquons qu'il y a eu un échange d'indices i et j des orbitales. Cet opérateur non-local correspond à l'interaction d'échange entre les spin orbitales χ_i et χ_j .

L'opérateur de Fock, $F(x_i)$, dépend dès lors de ses fonctions propres, χ_i . La résolution des équations de Hartree-Fock (II.7.3.) est itérative. Au départ d'un jeu de fonctions $\{\chi_i^n\}$, permettant de construire un premier opérateur, on obtient un nouveau jeu de fonctions $\{\chi_i^{n+1}\}$. Il sera nécessaire de mener plusieurs itérations de ce type jusqu'au moment où la différence entre les spin orbitales $\{\chi_i^n\}$ et $\{\chi_i^{n+1}\}$ est inférieure au degré de précision souhaité. Cette méthode porte le nom de champ auto-cohérent ou processus SCF (Self Consistent Field).

Dans le cas d'un système à couches fermées, c'est-à-dire où le nombre d'électrons est pair, les $N/2$ orbitales les plus basses en énergie sont doublement occupées. Chacune d'entre elles renferme deux électrons de spin opposé. Il n'y a pas d'échange entre les électrons de même orbitale. D'autre part, les opérateurs de Coulomb et d'échange sont identiques lorsqu'ils agissent sur la même orbitale. La sommation sur N dans l'opérateur de Fock peut se réduire à une somme sur $N/2$:

$$F(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j=1}^{N/2} (2J_j(\mathbf{r}_i) - K_j(\mathbf{r}_i)) \quad (\text{II.7.8.})$$

Dans l'approximation Hartree-Fock, les fonctions d'onde sont toujours décrites par un seul déterminant de Slater. Nous verrons que les fonctions d'onde monoélectroniques, ϕ_i , sont représentées par une combinaison linéaire de fonctions de base. Le choix des fonctions de base est très important car il peut produire différentes fonctions d'onde et énergie SCF. A chaque amélioration de la base, nous verrons diminuer l'énergie électronique. Cependant, cette réduction peut devenir si faible qu'il est inutile d'encore étendre la base. L'énergie approche alors la valeur limite la plus basse qui puisse être atteinte par une fonction d'onde représentée par un seul

déterminant. Elle est alors appelée l'énergie Hartree-Fock, E_0 . Les fonctions d'onde qui correspondent à cette limite sont appelées les orbitales Hartree-Fock.

L'énergie de HF n'est pas aussi basse que la véritable énergie du système. Il existe une raison physique au fait que l'énergie de HF soit trop élevée. La fonction d'onde est un produit de fonctions d'onde monoélectroniques de coordonnées indépendantes. L'opérateur de Fock traite chaque électron comme s'il était en train de bouger dans un potentiel moyen dû aux autres électrons. Puisque les électrons se repoussent les uns les autres, ils ont tendance naturellement à s'éloigner. Ainsi, en réalité leur mouvement est corrélé. L'énergie de HF est plus haute que la véritable énergie puisque la fonction d'onde de HF est formellement incapable de décrire les mouvements corrélés (c'est-à-dire que l'on n'empêche pas deux électrons de spin antiparallèle de se trouver au même endroit).

La raison mathématique en est que la fonction d'onde est exprimée par un seul déterminant. Ceci est restrictif et nous devrions introduire une flexibilité mathématique pour permettre à ψ de contenir plusieurs déterminants. Une telle flexibilité additionnelle mène à une diminution de l'énergie.

La différence entre l'énergie exacte, ϵ_0 , et l'énergie de Hartree-Fock, E_0 est appelée l'énergie de corrélation :

$$E_{\text{corr}} = \epsilon_0 - E_0 \quad (\text{II.7.9.})$$

Pour tenir compte de cette énergie de corrélation, il est nécessaire d'aller au-delà de l'approximation Hartree-Fock. Plusieurs méthodes post HF existent, nous allons en aborder trois dans le paragraphe suivant.

II.8. Introduction de la corrélation dans le schéma Hartree-Fock.

Nous venons de voir que la méthode Hartree-Fock ne tenait pas compte de la corrélation électronique entre électrons de spin opposé. Plusieurs schémas ont été proposés pour remédier à ce problème.

La première méthode présentée sera l'interaction de configuration (CI - Configuration Interaction). Elle consiste à représenter la fonction d'onde exacte comme une combinaison linéaire de fonctions d'essai à N électrons. Si toutes les configurations électroniques sont incorporées dans la fonction d'essai (CI complète) alors la méthode est cohérente en taille c'est-à-dire que lorsqu'on l'applique à un ensemble de molécules isolées, le résultat doit correspondre à la somme des énergies calculées pour chacune des molécules prises individuellement en appliquant la même méthode. Si cette condition n'est pas satisfaite, la théorie ne donnera pas une description correcte des énergies relatives des molécules de taille différente. Cette méthode n'est donc applicable qu'à de petites molécules.

Nous préférons donc d'autres techniques comme par exemple la méthode "Coupled Cluster" (CC). Cette méthode consiste à exprimer la fonction d'onde en une exponentielle de l'opérateur "Cluster" agissant sur une fonction de référence, elle utilise le même nombre de paramètres que dans la méthode CI complète mais arrange les termes d'une manière différente. L'avantage de la méthode CC sur la méthode CI est qu'elle reste cohérente en taille même si on ne tient pas compte de toutes les configurations électroniques.

Une troisième approche est la méthode des perturbations initiée par Møller-Plesset (MPPT - Møller-Plesset Perturbation Theory). L'hamiltonien total du système est divisé en deux parties : un opérateur non perturbé dont les fonctions propres et les valeurs propres sont connues et un opérateur de perturbation. L'expression en série de la perturbation peut être tronquée à un ordre donné.

Dans ce paragraphe nous présenterons successivement les méthodes CI complète, "Coupled Cluster" et le schéma des perturbations de Møller-Plesset.

II.8.A. L'interaction de configuration [II.9.].

Dans la méthode d'interaction de configuration (CI), la fonction d'onde exacte, $|\Phi_0\rangle$, est représentée comme une combinaison linéaire d'excitations issues d'un déterminant de référence, $|\psi_0\rangle$:

$$|\Phi_0\rangle = |\psi_{CI}\rangle = (1 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \dots) |\psi_0\rangle \quad (\text{II.8.1.})$$

où \hat{C}_i sont les opérateurs d'excitations simples, doubles, triples, ... agissant sur $|\psi_0\rangle$, un simple déterminant de Slater.

A partir des spin orbitales $\{\chi_i\}$, $|\psi_0\rangle$ correspond au déterminant de référence de Hartree-Fock où les N spin orbitales les plus basses en énergies sont occupées. Si par convention, nous utilisons les indices a, b, c, d, ... pour désigner les spin orbitales occupées, tandis que r, s, t, u, ... sont réservés aux spin orbitales non occupées dans le déterminant de référence, nous pouvons réécrire l'équation (II.8.1.) où la fonction d'onde CI complète prend la forme :

$$\begin{aligned} |\Phi_0\rangle = & c_0 |\psi_0\rangle + \sum_{a,r} c_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\psi_{abc}^{rst}\rangle \\ & + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} c_{abcd}^{rstu} |\psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (\text{II.8.2.})$$

où $|\psi_a^r\rangle$ correspond à un déterminant simplement excité où χ_a est remplacée par χ_r , $|\psi_{ab}^{rs}\rangle$ est un déterminant doublement excité où χ_a et χ_b sont remplacées par χ_r et χ_s ...

Cette fonction d'onde $|\Phi_0\rangle$ est décrite dans une forme normalisée intermédiaire c'est-à-dire que :

$$\langle \psi_0 | \Phi_0 \rangle = 1 \quad (\text{II.8.3.})$$

L'énergie électronique exacte issue de la fonction d'onde exacte provient de :

$$H|\Phi_0\rangle = \varepsilon_0 |\Phi_0\rangle \quad (\text{II.8.4.})$$

ainsi, en soustrayant, E_0 , l'énergie de Hartree-Fock dans l'équation précédente, nous obtenons :

$$\begin{aligned} (H - E_0)|\Phi_0\rangle &= (\varepsilon_0 - E_0)|\Phi_0\rangle \\ &= E_{\text{corr}}|\Phi_0\rangle \end{aligned} \quad (\text{II.8.5.})$$

où E_{corr} est l'énergie de corrélation.

Si nous multiplions successivement cette équation (II.8.5.) par $\langle\psi_0|$, $\langle\psi_a^r|$, $\langle\psi_{ab}^{rs}|$, ... nous obtenons les équations couplées composant la matrice CI complète.

Le premier terme obtenu en multipliant (II.8.5.) par $\langle\psi_0|$, sera

$$\langle\psi_0|H - E_0|\Phi_0\rangle = E_{\text{corr}}\langle\psi_0|\Phi_0\rangle = E_{\text{corr}} \quad (\text{II.8.6.})$$

Si nous considérons le membre de gauche de cette équation; en développant la fonction d'onde exacte de l'état fondamental, nous avons :

$$\begin{aligned} \langle\psi_0|H - E_0|\Phi_0\rangle &= \langle\psi_0|(H - E_0)\left(c_0|\psi_0\rangle + \sum_{a,r} c_a^r|\psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs}|\psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots\right) \\ &= \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} \langle\psi_0|H|\psi_{ab}^{rs}\rangle \end{aligned} \quad (\text{II.8.7.})$$

où, par le théorème de Brillouin, nous savons que $\langle\psi_0|H|\psi_a^r\rangle = 0$ puisque les déterminants simplement excités n'interagissent pas directement avec le déterminant de référence de Hartree-Fock $|\psi_0\rangle$. D'autre part, les excitations triples et plus ne se mélangent pas à $|\psi_0\rangle$ puisqu'elles diffèrent entre elles de plus de deux spin orbitales.

En combinant les équations (II.8.6.) et (II.8.7.), nous pouvons exprimer l'énergie de corrélation :

$$E_{\text{corr}} = \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} \langle\psi_0|H|\psi_{ab}^{rs}\rangle \quad (\text{II.8.8.})$$

Ainsi l'énergie de corrélation est déterminée uniquement par les coefficients des doubles excitations de la fonction CI complète normalisée intermédiaire. Ceci ne veut pas dire que seules les doubles excitations doivent être incluses pour une description CI exacte de l'état fondamental; les coefficients $\{c_{ab}^{rs}\}$ sont affectés par la présence d'autres excitations.

Nous pouvons le montrer en multipliant l'équation (II.8.5.) par $\langle \psi_a^r |$, nous obtenons donc :

$$\langle \psi_a^r | H - E_0 | \Phi_0 \rangle = E_{\text{corr}} \langle \psi_a^r | \Phi_0 \rangle \quad (\text{II.8.9.})$$

Comme précédemment, en utilisant l'expression complète de $|\Phi_0\rangle$ et le théorème de Brillouin, l'expression devient :

$$\sum_{c,t} c_c^t \langle \psi_a^r | H - E_0 | \psi_c^t \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} \langle \psi_a^r | H - E_0 | \psi_{cd}^{tu} \rangle + \sum_{\substack{c < d < e \\ t < u < v}} c_{cde}^{tuv} \langle \psi_a^r | H - E_0 | \psi_{cde}^{tuv} \rangle = E_{\text{corr}} c_a^r \quad (\text{II.8.10.})$$

Cette dernière expression peut être quelque peu simplifiée, si l'on tient compte du fait que les éléments de matrice entre les simples et triples excitations sont différents de zéro si $a=c, d$ ou e et $r=t, u$ ou v .

Ainsi nous pouvons écrire que :

$$\sum_{c,t} c_c^t \langle \psi_a^r | H - E_0 | \psi_c^t \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} \langle \psi_a^r | H - E_0 | \psi_{cd}^{tu} \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{acd}^{rtu} \langle \psi_a^r | H - E_0 | \psi_{acd}^{rtu} \rangle = E_{\text{corr}} c_a^r \quad (\text{II.8.11.})$$

Ce que nous devons retenir de cette équation, c'est qu'elle contient et couple les coefficients de simples, doubles et triples excitations. Si nous poursuivons la procédure en multipliant l'équation (II.8.5.) par $\langle \psi_{ab}^{rs} |$, $\langle \psi_{abc}^{rst} |$, ... nous aboutirons à un ensemble d'équations à solutionner simultanément pour obtenir l'énergie de corrélation. Cet ensemble d'équations couplées est extrêmement important si toutes les excitations possibles sont incluses. Ainsi la matrice CI complète est très vite immense.

$$\begin{bmatrix} \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle & 0 & \langle \psi_0 | H | D \rangle & 0 & 0 & \dots \\ & \langle S | H | S \rangle & \langle S | H | D \rangle & \langle S | H | T \rangle & 0 & \dots \\ & & \langle D | H | D \rangle & \langle D | H | T \rangle & \langle D | H | Q \rangle & \dots \\ & & & \langle T | H | T \rangle & \langle T | H | Q \rangle & \dots \\ & & & & \langle Q | H | Q \rangle & \dots \\ & & & & & \vdots \end{bmatrix}$$

$$\langle S | H | T \rangle \leftrightarrow \langle \psi_a^r | H | \psi_{cde}^{tuv} \rangle$$

$$\langle D | H | D \rangle \leftrightarrow \langle \psi_{ab}^{rs} | H | \psi_{cd}^{tu} \rangle$$

Figure II.8.1. : La structure de la matrice CI complète, la matrice est hermitienne et seul le triangle supérieur est donné.

Ainsi souvent pour rendre le calcul possible, on tronque la procédure CI et l'on ne tient compte que de certaines excitations, par exemple les doubles (CID), ou les simples et doubles excitations (CISD). Mais dans ces cas, la méthode n'est plus cohérente en taille. Nous illustrerons ce problème dans le chapitre suivant.

II.8.B. La technique de "Coupled Cluster" [II.10.]

Dans l'approximation "Coupled Cluster", la solution exacte de l'équation de Schrödinger peut s'écrire sous forme d'une exponentielle de l'opérateur "Cluster" agissant sur une fonction de référence :

$$|\Phi_0\rangle = |\psi_{cc}\rangle = \exp(\hat{T}) \cdot |\psi_0\rangle \quad (\text{II.8.12.})$$

où $|\psi_0\rangle$, est un déterminant unique. L'opérateur "Cluster", \hat{T} , s'exprime habituellement sous la forme de plusieurs contributions :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (\text{II.8.13.})$$

où les \hat{T}_i représentent les différents opérateurs d'excitations simples, doubles, triples ...

Le problème qui consiste à déterminer \hat{T} se réduit à trouver les coefficients d'expression des opérateurs \hat{T}_i . Les expressions pour \hat{T}_1 , \hat{T}_2 , \hat{T}_3 sont :

$$\hat{T}_1 = \sum_{a,r} c_a^r a_r^+ a_a \quad (\text{II.8.14a.})$$

$$\hat{T}_2 = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} a_r^+ a_a a_s^+ a_b \quad (\text{II.8.14b.})$$

$$\hat{T}_3 = \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} c_{abc}^{rst} a_r^+ a_a a_s^+ a_b a_t^+ a_c \quad (\text{II.8.14c.})$$

où $\{a_r^+ a_a\}$, $\{a_r^+ a_a a_s^+ a_b\}$ et $\{a_r^+ a_a a_s^+ a_b a_t^+ a_c\}$ sont les ensembles de seconde quantification des opérateurs de simples, doubles et triples excitations où a_r^+ est l'opérateur de création d'un électron dans la spin orbitale χ_r tandis que a_a est l'opérateur d'annihilation associé à χ_a . Comme pour la méthode CI, les indices a, b, c, d, \dots représentent les spin orbitales occupées dans le déterminant de l'état fondamental de Hartree-Fock, tandis que r, s, t, u font référence aux spin orbitales inoccupées dans ce même déterminant. Les coefficients indéterminés sont $\{c_a^r\}$, $\{c_{ab}^{rs}\}$, $\{c_{abc}^{rst}\} \dots$ Ces coefficients sont asymétriques c'est-à-dire que $c_{ab}^{rs} = -c_{ba}^{rs} = -c_{ab}^{sr} = c_{ba}^{sr}$.

Nous pouvons montrer un avantage important de la méthode CC sur la méthode CI complète en exprimant l'opérateur exponentiel sous la forme d'une série de Taylor :

$$\exp(\hat{T}) = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2 + \frac{1}{6} \hat{T}^3 + \dots \quad (\text{II.8.15.})$$

Exprimons la fonction d'onde exacte de CC comme une combinaison linéaire des excitations à partir d'un déterminant de référence de manière similaire à la méthode CI (voir équation (II.8.1.)) où

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_{CI}\rangle = (1 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \dots) |\Psi_0\rangle \quad (\text{II.8.1.})$$

La correspondance entre les opérateurs \hat{C}_i et \hat{T}_i peut être établie en introduisant les équations (II.8.13.) et (II.8.15.) dans l'équation (II.8.12.). La fonction d'onde exacte s'écrit donc :

$$\begin{aligned} |\Phi_0\rangle &= \left[1 + (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots) + \frac{1}{2} (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots)^2 + \frac{1}{6} (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots)^3 + \dots \right] |\Psi_0\rangle \\ &= \left[1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \dots \right] |\Psi_0\rangle \end{aligned} \quad (\text{II.8.16.})$$

Rassemblons les termes de même niveau d'excitation totale et mettons-les en correspondance avec les coefficients \hat{C}_i de la méthode CI. Ainsi les opérateurs de simples, doubles, triples excitations correspondent à :

$$\hat{C}_1 = \hat{T}_1 \quad (\text{II.8.17a.})$$

$$\hat{C}_2 = \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \quad (\text{II.8.17b.})$$

$$\hat{C}_3 = \hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \quad (\text{II.8.17c.})$$

La méthode CC peut être comprise comme une manière différente de décomposer les coefficients CI complète. L'avantage de la paramétrisation "Cluster" est apparent seulement si l'expression est tronquée. Il est lié au fait que pour tout niveau de troncation, l'état CC contiendra des contributions de toutes les configurations entrant dans la fonction d'onde CI complète. Dans le chapitre suivant, nous verrons à l'aide d'un exemple que grâce à cela, la méthode est cohérente en taille.

Il existe différents niveaux d'approximation de la méthode CC. Cizek et Paldus furent les premiers à dériver les équations de la méthode CC et à étudier leurs propriétés [II.10.]. Dans leur étude, ils tenaient compte uniquement des excitations doubles, la méthode fut donc appelée CCD. D'autres versions générales de la CC ont aussi été développées comme par exemple la CCSD [II.11.] (Coupled Cluster Singles Doubles) qui incorpore aussi les excitations simples. La méthode CCSD(T) [II.12.] comprend toutes les excitations simples et doubles et une estimation perturbative des excitations triples est menée à la fin de la procédure CCSD.

Illustrons le calcul de l'énergie de corrélation en méthode CCD. La fonction d'onde s'écrit :

$$\begin{aligned}
|\psi_{\text{CCD}}\rangle &= \exp(\hat{T}_2) \cdot |\psi_0\rangle \\
&= \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \dots\right) \cdot |\psi_0\rangle \\
&= |\psi_0\rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} a_r^+ a_a a_s^+ a_b |\psi_0\rangle \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\substack{a < b < c < d \\ r < s < t < u}} c_{ab}^{rs} c_{rs}^{tu} a_r^+ a_a a_s^+ a_b a_t^+ a_c a_u^+ a_d |\psi_0\rangle + \dots \\
&= |\psi_0\rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{cd}\rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{a < b < c < d \\ r < s < t < u}} c_{ab}^{rs} c_{rs}^{tu} |\psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots
\end{aligned} \tag{II.8.18.}$$

En substituant $|\psi_{\text{CCD}}\rangle$ dans l'équation de Schrödinger et en soustrayant l'énergie de l'état fondamental de Hartree-Fock, E_0 , nous obtenons :

$$(H - E_0) |\psi_{\text{CCD}}\rangle = E_{\text{corr}} |\psi_{\text{CCD}}\rangle \tag{II.8.19.}$$

En multipliant successivement cette équation par $\langle \psi_0 |$, $\langle \psi_{ab}^{rs} |$, nous avons :

$$E_{\text{corr}} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \langle \psi_0 | H | \psi_{ab}^{rs} \rangle \tag{II.8.20.}$$

$$\begin{aligned}
\langle \psi_{ab}^{rs} | H | \psi_0 \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ r < s}} c_{cd}^{tu} \langle \psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \psi_{cd}^{tu} \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ r < s}} c_{ab}^{rs} c_{cd}^{tu} \langle \psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \psi_{abcd}^{rstu} \rangle = E_{\text{corr}} c_{ab}^{rs}
\end{aligned} \tag{II.8.21}$$

Les éléments de matrice tenant compte des excitations d'ordre supérieur à 4 valent zéro puisqu'elles diffèrent de plus de deux spin orbitales.

II.8.C. Le schéma des perturbations de Møller-Plesset [II.13].

Dans cette section, nous commencerons par aborder la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger (RSPT) puis nous décrirons le schéma de Møller-Plesset qui est une application de RSPT.

1) La théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger.

Si nous connaissons la solution de l'équation de Schrödinger pour un système non perturbé, il est possible d'estimer la solution pour un système légèrement perturbé en utilisant la technique des perturbations. Le problème à solutionner consiste en :

$$\begin{aligned} H|\psi_i\rangle &= (H_0 + V)|\psi_i\rangle \\ &= (H_0 + \lambda W)|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle \end{aligned} \quad (\text{II.8.22.})$$

où les fonctions propres, $|\psi_i^{(0)}\rangle$, et les valeurs propres, $E_i^{(0)}$, de l'hamiltonien non perturbé, H_0 , sont connues :

$$H_0|\psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\psi_i^{(0)}\rangle \quad (\text{II.8.23.})$$

où $V = \lambda W$ (équation (II.8.22.)) représente la perturbation petite par rapport à H_0 . Dans la théorie des perturbations de Møller-Plesset, λ est un paramètre d'ordre posé à 1. Dans d'autres cas, par exemple pour le traitement de la polarisabilité ou de l'hyperpolarisabilité, λ a une signification physique, tel qu'un champ électrique externe.

Les valeurs propres et les fonctions propres s'expriment en une série de Taylor par rapport à λ :

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \lambda^3 E_i^{(3)} + \dots \quad (\text{II.8.24a.})$$

$$|\psi_i\rangle = |\psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_i^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\psi_i^{(3)}\rangle + \dots \quad (\text{II.8.24b.})$$

Nous savons que les fonctions d'onde de H_0 sont normalisées ($\langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle = 1$). Si de plus nous choisissons la normalisation de telle sorte que $\langle \psi_i^{(0)} | \psi_i \rangle = 1$, nous obtenons en multipliant (II.8.24b.) par $\langle \psi_i^{(0)} |$:

$$\langle \psi_i^{(0)} | \psi_i \rangle = \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle + \lambda \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(2)} \rangle + \dots = 1 \quad (\text{II.8.25.})$$

Pour que ceci soit vrai quelle que soit la valeur de λ , nous devons avoir :

$$\langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(n)} \rangle = 0 \text{ pour } n=1, 2, 3, \dots \quad (\text{II.8.26.})$$

Maintenant, il nous reste à dériver les différents termes de l'expression de la perturbation en terme d'énergie non perturbée et de fonction d'onde. Substituons les équations (II.8.24a.) et (II.8.24b.) dans l'équation (II.8.22.),

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda V) \left(|\psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_i^{(2)}\rangle + \dots \right) = \\ (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots) \left(|\psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_i^{(2)}\rangle + \dots \right) \end{aligned} \quad (\text{II.8.27.})$$

Si nous séparons les différents termes en fonction de λ^n , nous trouvons pour n allant de 0 à 3 :

$$H_0 |\psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (\text{II.8.28a.})$$

$$H_0 |\psi_i^{(1)}\rangle + V |\psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (\text{II.8.28b.})$$

$$H_0 |\psi_i^{(2)}\rangle + V |\psi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(0)} |\psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)} |\psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)} |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (\text{II.8.28c.})$$

$$H_0 |\psi_i^{(3)}\rangle + V |\psi_i^{(2)}\rangle = E_i^{(0)} |\psi_i^{(3)}\rangle + E_i^{(1)} |\psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(2)} |\psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(3)} |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (\text{II.8.28d.})$$

En multipliant chacune des équations (II.8.28.) par $\langle \psi_i^{(0)} |$ et en utilisant la relation d'orthonormalisation (II.8.26.), nous obtenons les expressions des énergies au n^{ème} ordre :

$$E_i^{(0)} = \langle \psi_i^{(0)} | H_0 | \psi_i^{(0)} \rangle \quad (\text{II.8.29a.})$$

$$E_i^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_i^{(0)} \rangle \quad (\text{II.8.29b.})$$

$$E_i^{(2)} = \langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_i^{(1)} \rangle \quad (\text{II.8.29c.})$$

$$E_i^{(3)} = \langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_i^{(2)} \rangle \quad (\text{II.8.29d.})$$

Il nous reste à résoudre les équations (II.8.28.) et (II.8.29.) pour déterminer $|\psi_i^{(n)}\rangle$ et les énergies d'ordre n $E_i^{(n)}$. Considérons tout d'abord l'équation (II.8.28b.) qui détermine la fonction d'onde du premier ordre $|\psi_i^{(1)}\rangle$, et séparons les différents termes en fonction de $|\psi_i^{(n)}\rangle$:

$$\begin{aligned} (E_i^{(0)} - H_0) |\psi_i^{(1)}\rangle &= (V - E_i^{(1)}) |\psi_i^{(0)}\rangle \\ &= (V - \langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_i^{(0)} \rangle) |\psi_i^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (\text{II.8.30.})$$

Cette équation n'est plus une équation aux valeurs propres mais une équation différentielle inhomogène. Une façon de résoudre de telles équations est d'exprimer la fonction d'onde $|\psi_i^{(1)}\rangle$ à déterminer en terme de fonctions propres de H_0 :

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_n c_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (\text{II.8.31.})$$

Puisque les fonctions propres de H_0 sont orthonormales, en multipliant cette équation (II.8.31.) par $\langle \psi_n^{(0)} |$ nous trouvons :

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle = c_n^{(1)} \quad (\text{II.8.32.})$$

$$H_0 |\psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (\text{II.8.28a.})$$

$$H_0 |\psi_i^{(1)}\rangle + V |\psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (\text{II.8.28b.})$$

$$H_0 |\psi_i^{(2)}\rangle + V |\psi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(0)} |\psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)} |\psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)} |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (\text{II.8.28c.})$$

$$H_0 |\psi_i^{(3)}\rangle + V |\psi_i^{(2)}\rangle = E_i^{(0)} |\psi_i^{(3)}\rangle + E_i^{(1)} |\psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(2)} |\psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(3)} |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (\text{II.8.28d.})$$

En multipliant chacune des équations (II.8.28.) par $\langle \psi_i^{(0)} |$ et en utilisant la relation d'orthonormalisation (II.8.26.), nous obtenons les expressions des énergies au n^{ème} ordre :

$$E_i^{(0)} = \langle \psi_i^{(0)} | H_0 | \psi_i^{(0)} \rangle \quad (\text{II.8.29a.})$$

$$E_i^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_i^{(0)} \rangle \quad (\text{II.8.29b.})$$

$$E_i^{(2)} = \langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_i^{(1)} \rangle \quad (\text{II.8.29c.})$$

$$E_i^{(3)} = \langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_i^{(2)} \rangle \quad (\text{II.8.29d.})$$

Il nous reste à résoudre les équations (II.8.28.) et (II.8.29.) pour déterminer $|\psi_i^{(n)}\rangle$ et les énergies d'ordre n $E_i^{(n)}$. Considérons tout d'abord l'équation (II.8.28b.) qui détermine la fonction d'onde du premier ordre $|\psi_i^{(1)}\rangle$, et séparons les différents termes en fonction de $|\psi_i^{(n)}\rangle$:

$$\begin{aligned} (E_i^{(0)} - H_0) |\psi_i^{(1)}\rangle &= (V - E_i^{(1)}) |\psi_i^{(0)}\rangle \\ &= (V - \langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_i^{(0)} \rangle) |\psi_i^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (\text{II.8.30.})$$

Cette équation n'est plus une équation aux valeurs propres mais une équation différentielle inhomogène. Une façon de résoudre de telles équations est d'exprimer la fonction d'onde $|\psi_i^{(1)}\rangle$ à déterminer en terme de fonctions propres de H_0 :

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_n c_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (\text{II.8.31.})$$

Puisque les fonctions propres de H_0 sont orthonormales, en multipliant cette équation (II.8.31.) par $\langle \psi_n^{(0)} |$ nous trouvons :

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle = c_n^{(1)} \quad (\text{II.8.32.})$$

De plus, à partir de l'équation (II.8.26.), il est clair que $c_i^{(1)} = 0$, ainsi nous pouvons écrire que :

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq i} |\psi_n^{(0)}\rangle \langle \psi_n^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle \quad (\text{II.8.33.})$$

En multipliant l'équation (II.8.30.) par $\langle \psi_n^{(0)} |$ et en se basant sur le fait que les fonctions d'onde d'ordre 0 sont orthogonales, nous avons :

$$(E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \psi_n^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_i^{(0)} \rangle \quad (\text{II.8.34.})$$

En substituant l'expression (II.8.33.) dans l'équation (II.8.29c.), nous obtenons l'énergie du second ordre :

$$\begin{aligned} E_i^{(2)} &= \langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_i^{(1)} \rangle \\ &= \sum_{n \neq i} \langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_n^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.8.35.})$$

En utilisant l'équation (II.8.34.), nous obtenons finalement l'expression de l'énergie du second ordre :

$$\begin{aligned} E_i^{(2)} &= \sum_{n \neq i} \frac{\langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \\ &= \sum_{n \neq i} \frac{|\langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \end{aligned} \quad (\text{II.8.36.})$$

Pour obtenir l'énergie du 3^{ème} ordre, $E_i^{(3)}$, il suffit de procéder de manière similaire. En multipliant l'équation (II.8.28c.) par $\langle \psi_n^{(0)} |$, nous obtenons :

$$(E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \psi_n^{(0)} | \psi_i^{(2)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_i^{(1)} \rangle - E_i^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle \quad (\text{II.8.37.})$$

En combinant les équations (II.8.29d.) et (II.8.37.), et en exprimant les fonctions d'onde $|\psi_i^{(2)}\rangle$ comme une combinaison linéaire des fonctions propres de H_0 :

$$\begin{aligned}
E_i^{(3)} &= \langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_i^{(2)} \rangle \\
&= \sum_{n \neq i} \langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_n^{(0)} | \psi_i^{(2)} \rangle \\
&= \sum_{n \neq i} \frac{\langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle \left[\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_i^{(1)} \rangle - E_i^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle \right]}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (\text{II.8.38.}) \\
&= \sum_{n \neq i} \frac{\langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_i^{(1)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} - E_i^{(1)} \sum_{n \neq i} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}
\end{aligned}$$

Enfin, en utilisant les équations (II.8.33.) et (II.8.34.), nous obtenons l'énergie du 3^{ème} ordre :

$$\begin{aligned}
E_i^{(3)} &= \sum_{\substack{n \neq i \\ m \neq i}} \frac{\langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_m^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} - E_i^{(1)} \sum_{n \neq i} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_i^{(0)} \rangle}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \\
&= \sum_{\substack{n \neq i \\ m \neq i}} \frac{\langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_m^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | V | \psi_i^{(0)} \rangle}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})(E_i^{(0)} - E_m^{(0)})} - E_i^{(1)} \sum_{n \neq i} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_i^{(0)} \rangle}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \quad (\text{II.8.39.})
\end{aligned}$$

Il suffit de procéder de la même manière pour obtenir les expressions de l'énergie des ordres supérieurs.

2) La théorie de Møller-Plesset.

La base de la théorie des perturbations de Møller-Plesset (MPPT - Møller-Plesset Perturbation Theory) [II.13] est la séparation particulière de l'hamiltonien H en $H_0 + V$, où H_0 est l'hamiltonien total de Hartree-Fock :

$$H_0 = \sum_a^{\text{occ}} \left[-\frac{1}{2} \nabla_a^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{R}_A|} + v_{\text{HF}}(a) \right] \quad (\text{II.7.4.})$$

L'opérateur de perturbation, V , est la différence entre l'opérateur de Coulomb $V^{\text{ee}} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$, qui décrit les interactions exactes entre les électrons, et le potentiel électron-électron de Hartree-Fock V^{HF} , qui est associé au potentiel moyen de Coulomb et de Pauli :

$$V = V^{\text{ee}} - V^{\text{HF}} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_a^{\text{occ}} v_{\text{HF}}(a)$$

Il est clair que la somme de H_0 et de V donne l'hamiltonien électronique exact. En d'autres mots, les solutions de Hartree-Fock servent de point de

départ à un calcul MPPT. L'énergie exacte est simplement l'énergie obtenue en remplaçant le potentiel de Hartree-Fock par l'opérateur exact de Coulomb. En appliquant la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger (Equation (II.8.24.)), l'énergie totale peut s'exprimer comme une somme de différentes contributions :

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} + E_0^{(3)} + \dots \text{ où } \lambda = 1 \quad (\text{II.8.40.})$$

et peut être obtenue aisément en substituant le déterminant Hartree-Fock de Slater dans les expressions des fonctions d'onde et des énergies de la théorie RSPT.

Ainsi, l'énergie à l'ordre 0, $E_0^{(0)}$ (Equation (II.8.29a.)), est la valeur obtenue à partir de l'hamiltonien de Hartree-Fock calculé avec la fonction d'onde de l'état fondamental ($|\psi_0^{(0)}\rangle = |\psi_0\rangle$). C'est la somme des énergies des spin orbitales de tous les états occupés :

$$\begin{aligned} E_0^{(0)} &= \langle \psi_0 | H_0 | \psi_0 \rangle \\ &= \sum_a^{\text{occ}} \left\langle \chi_a \left| T + V^{\text{nuc}} + \sum_b^{\text{occ}} (J_b - K_b) \right| \chi_a \right\rangle \\ &= \sum_a^{\text{occ}} \epsilon_a \end{aligned} \quad (\text{II.8.41.})$$

où a, b, \dots représentent les orbitales occupées dans le déterminant de référence de Hartree-Fock, tandis que r, s, \dots feront référence aux orbitales inoccupées dans ce même déterminant.

L'énergie du premier ordre, $E_0^{(1)}$ (Equation (II.8.29b.)) s'exprime comme

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \langle \psi_0 | H_1 | \psi_0 \rangle \\ &= \left\langle \psi_0 \left| V^{\text{ee}} - \sum_b^{\text{occ}} (J_b - K_b) \right| \psi_0 \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{a,b}^{\text{occ}} (\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle) \end{aligned} \quad (\text{II.8.42.})$$

$$\text{où } \langle \psi_0 | V^{\text{ee}} | \psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a,b}^{\text{occ}} (\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle) \quad (\text{II.8.43.})$$

$$\left\langle \psi_0 \left| \sum_b^{\text{occ}} (J_b - K_b) \right| \psi_0 \right\rangle = \sum_{a,b}^{\text{occ}} (\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle) \quad (\text{II.8.44.})$$

L'énergie électronique totale de l'état fondamental de Hartree-Fock est la somme des énergies de l'ordre zéro et du premier ordre :

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_a^{\text{occ}} \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a,b}^{\text{occ}} \langle ab || ab \rangle \quad (\text{II.8.45.})$$

Au second ordre, l'énergie vaut, comme nous l'avons vu dans la section précédente (Equation (II.8.36.)) :

$$E_i^{(2)} = \sum_{n \neq i} \frac{|\langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (\text{II.8.36.})$$

Cette somme comprend toutes les fonctions d'onde différentes de l'état fondamental mais non perturbées, ce qui revient à prendre un électron de χ_a et le placer dans χ_r . Nous avons donc :

$$E_0^{(2)} = \sum_a^{\text{occ}} \sum_r^{\text{inocc}} \frac{|\langle \psi_0 | V | \psi_a^r \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_a^r} + \sum_{a,b}^{\text{occ}} \sum_{r,s}^{\text{inocc}} \frac{|\langle \psi_0 | V | \psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{ab}^{rs}} + \sum_{a,b,c}^{\text{occ}} \sum_{r,s,t}^{\text{inocc}} \frac{|\langle \psi_0 | V | \psi_{abc}^{rst} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{abc}^{rst}} + \dots \quad (\text{II.8.46.})$$

Le premier terme du second membre s'annule :

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | V | \psi_a^r \rangle &= \langle \psi_0 | H - H_0 | \psi_a^r \rangle \\ &= \langle \psi_0 | H | \psi_a^r \rangle - \langle \psi_0 | H_0 | \psi_a^r \rangle \\ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II.8.47.})$$

Le premier terme du second membre vaut zéro car par le théorème de Brillouin, les déterminants simplement excités n'interagissent pas avec le déterminant de l'état fondamental de HF. Le second terme vaut zéro puisque les déterminants de Slater sont construits à partir de spin orbitales de HF qui sont orthogonales.

Le troisième terme du second membre de l'équation (II.8.46.) est également nul puisque la fonction d'onde est triplement excitée et elle diffère donc de plus de deux spin orbitales par rapport à l'état fondamental.

Le second terme du second membre de l'équation (II.8.46.) se réduit donc à :

$$\begin{aligned}
\langle \psi_0 | V | \psi_{ab}^{rs} \rangle &= \langle \psi_0 | H | \psi_{ab}^{rs} \rangle - \langle \psi_0 | H_0 | \psi_{ab}^{rs} \rangle \\
&= \left\langle \psi_0 \left| \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_{ab}^{rs} \right\rangle
\end{aligned}
\tag{II.8.48.}$$

Sachant que E_{ab}^{rs} vaut par définition :

$$\begin{aligned}
E_{ab}^{rs} &= \langle \psi_{ab}^{rs} | H_0 | \psi_{ab}^{rs} \rangle \\
&= E_0^{(0)} - (\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s) \langle \psi_{ab}^{rs} | \psi_{ab}^{rs} \rangle
\end{aligned}
\tag{II.8.49.}$$

Ainsi suivant les équations (II.8.46) à (II.8.49.), l'énergie du second ordre s'exprime de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
E_0^{(2)} &= \sum_{\substack{a \\ b>a}}^{\text{occ}} \sum_{\substack{r \\ s>r}}^{\text{inocc}} \frac{\left| \left\langle \psi_0 \left| \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_{ab}^{rs} \right\rangle \right|^2}{E_0^{(0)} - E_{ab}^{rs}} \\
&= \sum_{\substack{a \\ b>a}}^{\text{occ}} \sum_{\substack{r \\ s>r}}^{\text{inocc}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}
\end{aligned}
\tag{II.8.50.}$$

Les énergies des ordres supérieurs se déterminent de manière similaire. Il existe plusieurs niveaux d'approximations dans les méthodes de Møller-Plesset, soit MP2 où l'on tient compte des énergies jusqu'au second ordre. La plus grande part de l'énergie de corrélation est incluse dans l'énergie du second ordre. Mais on peut tenir compte des énergies des ordres supérieurs, on parlera alors de MP3, MP4.

La théorie Hartree-Fock calcule exactement le terme d'échange mais ne tient pas compte de la corrélation électronique entre les électrons de spin opposé. Pour prendre en considération cet effet, il est nécessaire d'aller au-delà de la représentation de la fonction d'onde de l'état fondamental par un seul déterminant de Slater. Nous venons d'aborder trois méthodes permettant de corriger ce manquement. La théorie de la fonctionnelle de la densité que nous abordons dans le paragraphe suivant inclut directement un terme de corrélation mais ne détermine pas exactement le terme d'échange.

II.9. La théorie de la fonctionnelle de la densité [II.14.].

Le concept qui consiste à exprimer l'énergie d'un système comme une fonctionnelle de la densité électronique remonte aux débuts de la théorie quantique. L'histoire commence dans les années vingt (1927) avec les travaux de Thomas-Fermi et de Thomas-Fermi-Dirac [II.15.] sur la structure électronique des atomes. C'est seulement en 1964 que les fondations théoriques rigoureuses de la théorie de la fonctionnelle de densité - DFT (Density Functional Theory) - furent établies grâce à Hohenberg et Kohn et la démonstration du fameux théorème qui porte leur nom.

II.9.A. La densité électronique.

La densité électronique d'un système au point \mathbf{r} est la probabilité normalisée à N de trouver un des électrons indiscernables au point \mathbf{r} . C'est donc la somme des probabilités d'y trouver soit l'électron 1, l'électron 2, ... ou l'électron N , quelle que soit la position des autres. Cette quantité fondamentale, $\rho(\mathbf{r})$, se calcule :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \int \dots \int |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{i-1}, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_{i+1}, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_{i-1} ds_i d\mathbf{x}_{i+1} \dots d\mathbf{x}_N \quad (\text{II.9.1.})$$

où l'intégration sur ds_i permet de calculer la densité électronique en \mathbf{r} peu importe le spin. Du fait de l'antisymétrie de la fonction d'onde, les N termes sont tous identiques. La densité d'électrons au point \mathbf{r} peut donc s'exprimer plus simplement sous la forme :

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (\text{II.9.2.})$$

où $\rho(\mathbf{r})$ est la quantité du premier ordre et correspond à la densité électronique mesurée par le cristallographe. C'est une fonction simple non négative de trois variables d'espace qui donne le nombre total d'électron, N , lorsque on l'intègre sur tout l'espace :

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (\text{II.9.3.})$$

Il est également intéressant de définir, pour la suite, la densité électronique du second ordre qui détermine la probabilité de trouver simultanément un électron en \mathbf{r}_1 et un autre en \mathbf{r}_2 :

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) \int \dots \int |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 ds_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \quad (\text{II.9.4.})$$

La connaissance de la densité de particules suffit pour évaluer la valeur moyenne dans l'état fondamental de l'énergie potentielle résultant de l'application de forces extérieures. Si, par exemple, le système de N particules subit l'influence d'un champ coulombien conférant à la particule i une énergie potentielle $v(\mathbf{r}_i)$, l'énergie potentielle totale emmagasinée par ce système est :

$$V = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II.9.5.})$$

et sa valeur moyenne dans l'état fondamental s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle \psi | V | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int \dots \int |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 v(\mathbf{r}_i) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_i \dots d\mathbf{x}_N \\ &= N \int \dots \int |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 v(\mathbf{r}_i) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \\ &= \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{II.9.6.})$$

La valeur moyenne de l'énergie potentielle dépend donc uniquement de la densité de particules. Le système de particules est rigoureusement remplacé, dans cette expression, par un nuage continu, dont la distribution spatiale est $\rho(\mathbf{r})$.

II.9.B. Le théorème de Hohenberg et Kohn [II.16.].

Pour un système à N électrons, le potentiel externe $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ fixe complètement l'hamiltonien; ainsi N et $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ déterminent toutes les propriétés de l'état fondamental. Ceci n'est pas surprenant puisque $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ définit l'ensemble de la trame nucléaire de la molécule, qui combinée avec le nombre d'électrons déterminent les propriétés électroniques.

Au lieu de N et $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, le théorème de Hohenberg et Kohn légitime l'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale. Il stipule que le potentiel externe $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est déterminé à une constante près par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Puisque $\rho(\mathbf{r})$ détermine le nombre d'électrons, il s'ensuit que $\rho(\mathbf{r})$ détermine aussi la fonction d'onde de l'état fondamental et toutes les autres propriétés électroniques du système. Ce théorème se démontre par l'absurde.

Supposons qu'il existe deux potentiels $v(\mathbf{r})$ et $v'(\mathbf{r})$ dont la différence n'est pas constante et donnent la même densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Soit deux hamiltoniens H et H' dont la densité de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$ est la même bien que les fonctions d'onde normalisées ψ et ψ' soient différentes. Soit E_0 et E_0' , l'énergie de l'état fondamental respectivement de H et H' , nous obtenons donc :

$$\begin{aligned}
E_0 < \langle \psi' | H | \psi' \rangle &= \langle \psi' | H' | \psi' \rangle + \langle \psi' | H - H' | \psi' \rangle \\
&= E_0' + \int \rho(\mathbf{r})(v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})) d\mathbf{r}
\end{aligned}
\tag{II.9.7.}$$

de la même manière,

$$\begin{aligned}
E_0' < \langle \psi | H' | \psi \rangle &= \langle \psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | H' - H | \psi \rangle \\
&= E_0 + \int \rho(\mathbf{r})(v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})) d\mathbf{r}
\end{aligned}
\tag{II.9.8.}$$

En additionnant membre à membre les deux équations précédentes, nous obtenons :

$$E_0 + E_0' < E_0' + E_0 \tag{II.9.9.}$$

Ce qui est impossible, ainsi nous pouvons conclure que deux potentiels externes différents ne peuvent donner la même densité de l'état fondamental.

Puisque $\rho(\mathbf{r})$ détermine le nombre d'électrons, il s'ensuit que $\rho(\mathbf{r})$ détermine aussi la fonction d'onde de l'état fondamental $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ et toutes les autres propriétés du système. Ainsi l'énergie totale $E[\rho(\mathbf{r})]$ s'écrit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] \tag{II.9.10.}$$

$$\text{où } F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \tag{II.9.11.}$$

La fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ se compose d'un terme d'énergie cinétique associé au gaz d'électrons sans interaction, T_s , un terme d'énergie de Hartree provenant uniquement de la répulsion électron-électron classique, $J[\rho(\mathbf{r})]$, et enfin un terme baptisé énergie d'échange et de corrélation, $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, qui est relié au caractère collectif (fermions) de la fonction d'onde à N corps. Ce dernier terme contient entre autre la différence entre T , la véritable énergie cinétique, et T_s .

Le second théorème de Hohenberg et Kohn stipule que pour une densité d'essai $\rho(\mathbf{r})$ telle que $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$ et $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, la fonctionnelle, $E[\rho(\mathbf{r})]$, prend sa valeur minimum pour la densité de particules exacte dans l'état fondamental du système, $\rho_0(\mathbf{r})$, soumis au potentiel $v(\mathbf{r})$ intervenant dans l'expression de E .

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] < E[\rho(\mathbf{r})]$$

Ceci est analogue au principe des variations de la fonction d'onde.

Or nous savons que $\rho(\mathbf{r})$ détermine son propre $v(\mathbf{r})$, si nous prenons l'hamiltonien, H , et la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ qui peut être prise comme fonction d'essai pour le problème ayant un potentiel extérieur $v(\mathbf{r})$, nous obtenons donc

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = E[\rho(\mathbf{r})] > E[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (\text{II.9.12.})$$

La fonctionnelle $E[\rho(\mathbf{r})]$ passe par un minimum lorsque $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$.

II.9.C. La méthode de Kohn et Sham [II.17.].

Jusqu'à présent, nous n'avons fait aucune approximation supplémentaire, nous savons uniquement qu'il existe une fonctionnelle énergétique de la densité $E[\rho(\mathbf{r})]$ qui sera minimale pour la densité correspondant au potentiel extérieur.

La densité de l'état fondamental sera celle pour laquelle E sera stationnaire par rapport à des petites variations de la densité soit $\delta\rho$. La minimisation de la fonctionnelle $E[\rho(\mathbf{r})]$ se fera par la méthode des multiplicateurs de Lagrange :

$$\int \left[\frac{\delta T_s}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \mu \right] \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (\text{II.9.13.})$$

où le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation correspondent respectivement à :

$$v_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{II.9.14.})$$

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.9.15.})$$

Le potentiel chimique, μ , est ici un multiplicateur de Lagrange tenant compte de la contrainte du nombre de particules.

Nous pouvons définir le potentiel effectif de Kohn et Sham :

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.9.17.})$$

Et si nous remplaçons le terme $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ du modèle indépendant (Equation (II.3.1.)) par $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ de Kohn-Sham, nous obtenons un système de N équations monoélectroniques appelées les équations de Kohn-Sham :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right)\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.9.18.})$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.9.19.})$$

Comme $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ dépend de $\rho(\mathbf{r})$ (II.9.17.), et que $\rho(\mathbf{r})$ s'obtient à partir de $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ (Equations (II.9.19.) et (II.9.18.)), nous sommes donc en présence d'un système d'équations devant être résolu de façon itérative.

Rappelons que la condition d'orthonormalisation pour les fonctions d'onde est imposée :

$$\int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (\text{II.9.20.})$$

L'énergie de la fonctionnelle $E[\rho(\mathbf{r})]$, aussi appelée énergie électronique totale du système, est obtenue par :

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] &= \sum_i^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] - \int \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{II.9.21.})$$

L'énergie totale du système correspond à la somme de l'énergie électronique et de l'énergie de répulsion entre les ions

$$E_{\text{Tot}} = E[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{rép}} \quad (\text{II.9.22.})$$

II.9.D. L'énergie d'échange-corrélation.

Jusqu'à présent, la théorie reste purement formelle. Pour rendre la méthode applicable, nous devons encore définir la fonctionnelle d'échange-corrélation, $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$. La recherche de $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ correcte reste un grand challenge de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La méthode la plus simple pour décrire l'énergie d'échange-corrélation consiste à considérer la densité électronique d'un système uniforme, comme le gaz d'électrons. Cette approximation est connue sous le nom de l'approximation de la densité locale - LDA (Local Density Approximation) - introduite par Kohn et Sham en 1965. La LDA considère qu'autour du point où

le potentiel d'échange-corrélation doit être évalué, la densité ne varie pas. Le potentiel d'échange-corrélation en un point ne dépend donc que de la densité en ce même point et non plus de la densité en tout point :

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta(\rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\mathbf{r}))}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.9.23.})$$

L'énergie d'échange-corrélation dans cette approximation LDA correspond donc à :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.9.24.})$$

où $\epsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par particule pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ . L'énergie d'échange et l'énergie de corrélation par particule sont données en fonction de la densité dans la figure (II.9.1.) et en fonction de r_s , le rayon de la sphère contenant exactement un électron dans le gaz homogène d'électrons de densité ρ dans la figure (II.9.2.).

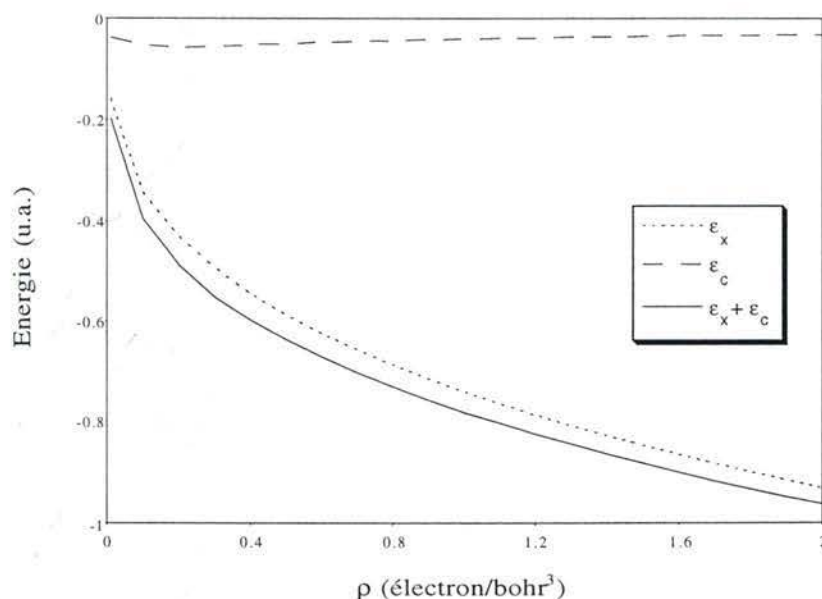


Figure II.9.1. : Energie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz homogène d'électrons en fonction de la densité ρ .

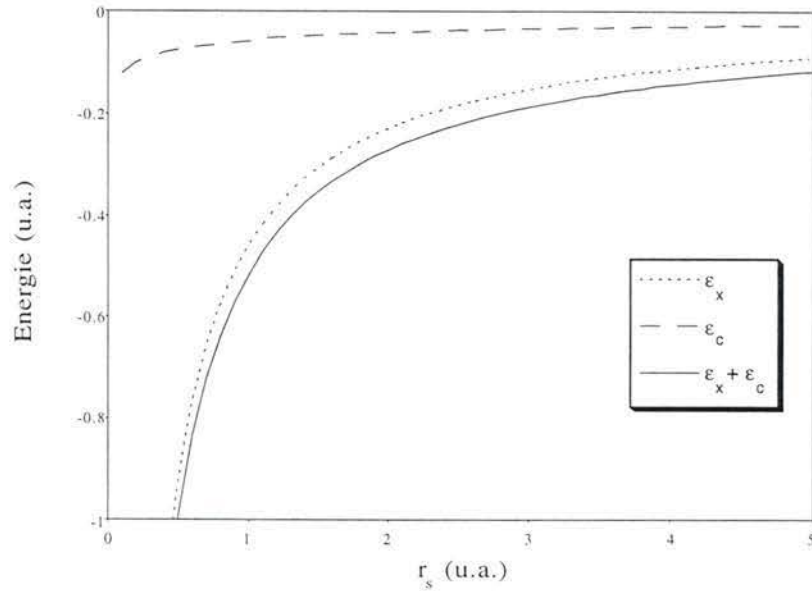


Figure II.9.2. : Energie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz homogène d'électrons en fonction de r_s , le rayon de la sphère contenant exactement un électron dans le gaz homogène d'électrons de densité ρ .

Ce développement local s'avère correct si le système présente de lentes variations de densité. Généralement, la LDA est améliorée par des expressions utilisant une correction fonction du gradient. L'énergie d'échange et de corrélation s'exprime dès lors comme :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \gamma_{\alpha\alpha}, \gamma_{\alpha\beta}, \gamma_{\beta\beta}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.9.25.})$$

où les gradients de la densité sont :

$$\gamma_{\alpha\alpha} = \nabla\rho_\alpha \nabla\rho_\alpha \quad ; \quad \gamma_{\alpha\beta} = \nabla\rho_\alpha \nabla\rho_\beta \quad ; \quad \gamma_{\beta\beta} = \nabla\rho_\beta \nabla\rho_\beta$$

Le potentiel d'échange-corrélation en \mathbf{r} devient :

$$v_{xc}^\alpha(\mathbf{r}) = \frac{\partial f}{\partial \rho_\alpha} - 2 \nabla \left(\frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} \nabla \rho_\alpha \right) - \nabla \left(\frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \nabla \rho_\beta \right) \quad (\text{II.9.26.})$$

Il existe un terme similaire pour le potentiel β .

Les fonctionnelles utilisées dans ce travail sont séparées en une partie d'échange et une autre de corrélation.

Des valeurs précises de l'énergie de corrélation d'un gaz uniforme d'électrons ont été déterminées par Ceperley et Alder [II.18.]. Perdew et Zunger [II.19.] en ont effectué une paramétrisation. Vosko et al. [II.20.] ont également interpolé les valeurs de Ceperley et Alder pour déterminer une forme analytique de l'énergie de corrélation. Une fonctionnelle proposée par Lee et al. [II.21.] inclut une partie locale et ainsi qu'une correction due au gradient de la densité.

La partie d'échange peut être obtenue analytiquement en utilisant la technique de Hartree-Fock. Appliquons l'approximation du gaz d'électrons uniforme dans le potentiel d'échange et nous obtiendrons la fonctionnelle X_α de Slater [II.22.]. La fonctionnelle d'échange de Becke [II.23.] reprend la partie locale X_α de Slater complétée par une correction due au gradient de la densité.

Les développements mathématiques de toutes ces fonctionnelles sont donnés dans l'annexe 1. Nous utiliserons également des méthodes dites hybrides [II.24.] où le terme d'échange est constitué en partie par l'échange Hartree-Fock. Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que la méthode HF peut être considérée comme un cas particulier de la DFT où la fonctionnelle d'échange-corrélation est constituée uniquement par l'échange HF.

II.10. Les bases de fonctions.

Dans les calculs de structures électroniques, les fonctions d'onde $\phi_i(\mathbf{r})$ sont exprimées à partir d'un jeu de fonctions de base. La combinaison linéaire des fonctions de base permet de représenter les orbitales moléculaires d'une molécule. Ce jeu de fonctions de base devrait être infini. Cependant pour des raisons évidentes, nous limitons le nombre de fonctions. Ceci peut être interprété comme une restriction pour chaque électron à une région particulière de l'espace. Plus le jeu de fonctions est grand, moins importantes sont les contraintes imposées aux électrons et plus correcte est l'approximation de l'orbitale moléculaire exacte. Mais alors, plus de ressources informatiques sont requises. Plusieurs types de fonctions peuvent être utilisés notamment les fonctions proposées par Slater, les fonctions gaussiennes, les ondes planes. Chacune d'entre elles possède des avantages spécifiques.

Dans ce travail, nous avons utilisé deux types de fonctions de base. D'une part des fonctions gaussiennes centrées sur les noyaux,

$$g(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = A \exp(-\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R})^2) \quad (\text{II.10.1.})$$

et d'autre part des ondes planes :

$$p_G(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) \quad (\text{II.10.2.})$$

La nature de ces deux types de fonctions est totalement différente. Dans le cas des gaussiennes, les orbitales moléculaires seront décrites par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques $\omega_p(\mathbf{r})$:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_p^K c_{pi} \omega_p(\mathbf{r}) \quad (\text{II.10.3.})$$

Cette approximation est bien connue sous le nom d'approximation LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals. Ces orbitales atomiques sont représentées par une contraction de fonctions gaussiennes centrées sur le noyau en \mathbf{R} :

$$\omega_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \sum_{j=1}^L A_j g_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (\text{II.10.4.})$$

Dans le cas des ondes planes, les orbitales moléculaires sont simplement une combinaison linéaire d'ondes planes :

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_G^{G_{\max}} c_i(G) p_G(\mathbf{r}) \quad (\text{II.10.5.})$$

II.10.A. Les fonctions gaussiennes.

Les fonctions gaussiennes ne permettent pas de représenter l'effet de pointe, lié au potentiel d'attraction infini lorsque la distance entre l'électron et le noyau tend vers zéro, et elles ont une décroissance trop rapide pour les grandes distances. C'est pourquoi chaque orbitale atomique, ω_p centrée en \mathbf{R}_A , sera représentée par une contraction de plusieurs fonctions gaussiennes. De manière générale :

$$\omega_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \sum_{j=1}^L A_j \left(\frac{2\alpha_j}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\alpha_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)^2) \quad (\text{II.10.6.})$$

où L représente la longueur de la contraction,
 A_j est le coefficient de contraction,
 α_j est l'exposant de la gaussienne.

Nous trouvons plusieurs types de contractions :

- les *bases minimales* sont formées des orbitales occupées dans l'état fondamental des atomes isolés lorsque on les a décomposées en fonction gaussiennes. Chaque orbitale atomique est représentée par une seule contraction de n gaussiennes (STO-nG).

- les *bases 'split valence'* (n-xy...G) où les orbitales de valence sont décrites par plusieurs contractions de x , y , ... gaussiennes tandis que les orbitales de coeur ne sont décrites que par une seule contraction de n gaussiennes. Prenons comme exemple la base 6-31G où les orbitales de coeur sont caractérisées par une contraction de 6 gaussiennes tandis que deux contractions de une et trois gaussiennes décrivent les orbitales de valence.

- les *bases polarisées* (n-xy...G(d,p)) consistent en des bases 'split valence' auxquelles on ajoute une orbitale atomique de dépendance angulaire supérieure à la dernière couche occupée dans l'atome isolé. Ainsi des fonctions de type d sont ajoutées aux atomes de la seconde période et des fonctions de type p sont mises sur les atomes d'hydrogène.

On rencontre aussi d'autres types de notations (K_{1s} , K_{2s} , .../ K_{2p} , .../ K_{4d} , .../...) où les termes K_i spécifient la taille de la contraction décrivant l'orbitale de type i .

II.10.B. Les ondes planes.

Les bases d'ondes planes ont été initialement introduites pour traiter des solides parfaitement périodiques. Pour ces solides, nous pouvons classer les fonctions d'onde selon les représentations du groupe de translations cristallines. L'utilisation des ondes planes est particulièrement attrayante parce qu'elles échantillonnent l'espace des fonctions d'une façon très homogène et qu'il est possible d'augmenter la taille de la base de manière systématique :

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) \quad (\text{II.10.7.})$$

En principe, la base d'ondes planes $\{\mathbf{G}\}$ utilisée pour exprimer les fonctions d'onde électroniques doit être infinie. Cependant, les coefficients $c_i(\mathbf{G})$ de la combinaison linéaire des ondes planes correspondant aux énergies cinétiques les plus faibles sont plus importants que ceux des énergies cinétiques les plus élevées.

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 (\exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}))}{\partial \mathbf{r}^2} = -\frac{1}{2} \mathbf{G}^2 \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) \quad (\text{II.10.8.})$$

Ainsi, la base d'ondes planes sera tronquée et ne comprendra que les ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à un certain seuil appelé l'énergie de cutoff (E_{cut}) :

$$E_{\text{cut}} \leq \frac{1}{2} \mathbf{G}_{\text{max}}^2 \quad (\text{II.10.9.})$$

Un grand nombre d'ondes planes est nécessaire pour exprimer les orbitales de coeur fortement liées et pour suivre les oscillations rapides des fonctions d'onde des électrons de valence dans la région de coeur. Or, nous savons bien que la plupart des propriétés physiques des composés dépendent fortement des électrons de valence et très peu des électrons de coeur. L'approximation des pseudopotentiels exploite ce fait en remplaçant les électrons de coeur et le potentiel atomique important par un pseudopotentiel plus doux qui agit sur des pseudofonctions d'onde plutôt que sur les véritables fonctions d'onde de valence (Figure (II.10.1.)).

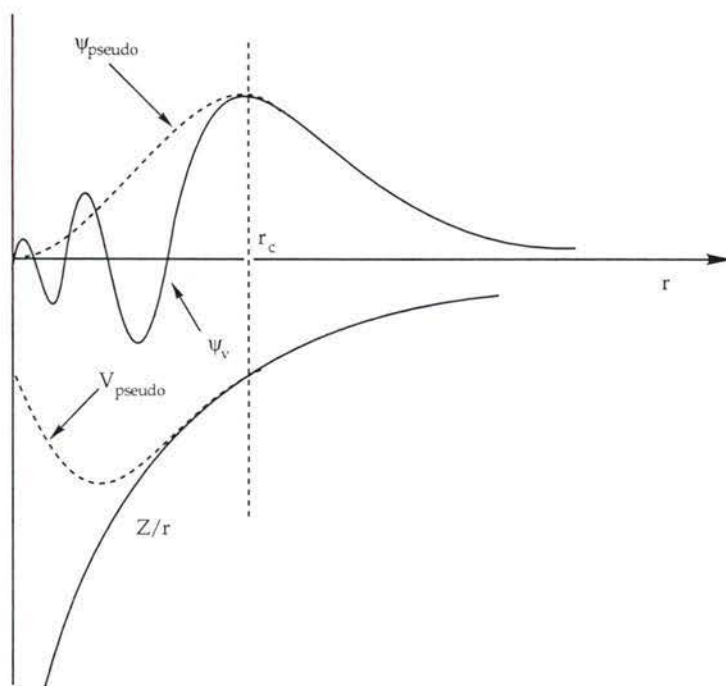


Figure II.10.1. : Illustration schématique du potentiel et de la fonction d'onde correspondante; en tenant compte de tous les électrons en ligne continue et en lignes discontinues pour les pseudoélectrons.

Un pseudopotentiel est un potentiel qui donne une fonction d'onde d'allure identique à la véritable fonction d'onde de valence en dehors de la région de cœur ($r > r_c$), mais ne comprenant aucun noeud dans cette région de cœur ($r < r_c$). Ainsi les pseudofonctions d'onde peuvent être représentées par un nombre d'ondes planes moindre que celui représentant les véritables fonctions d'onde de valence. Un pseudopotentiel doit être transférable d'un environnement physique à un autre. Il est généralement développé pour reproduire correctement les fonctions d'onde de valence et les énergies des orbitales de l'atome libre.

Bien que de même allure, la pseudofonction n'aura pas nécessairement la même amplitude que la fonction réelle. Les pseudopotentiels qui gardent la même proportion de densité de charge de valence à l'intérieur et à l'extérieur de la région de cœur sont appelés "pseudopotentiels conservant la norme".

Il existe différents types de pseudopotentiels, on distingue les locaux, les non-locaux et les séparables.

Les pseudopotentiels locaux ne dépendent que de la distance de séparation entre l'ion (noyau et électrons de cœur) et les électrons de valence,

$$V_{ps}(\mathbf{r}) = \sum_{ion=1}^M v_{ion}^{loc}(\mathbf{r}) \quad (II.10.10.)$$

En général, il n'est pas possible de trouver une seule fonction pour représenter correctement les orbitales de valence. En effet chaque composante moment angulaire de la fonction d'onde ressent un potentiel différent. Rappelons que les électrons s, p et d "pénètrent" différemment la région de coeur. C'est pour cette raison que les pseudopotentiels non-locaux ont été introduits [II.25.]. Ils sont aussi appelés semi-locaux et sont constitués d'un terme à longue portée indépendant du moment angulaire et d'un terme à courte portée dépendant du moment angulaire;

$$v_{ps,ion}(\mathbf{r}) = v^{loc}(\mathbf{r}) + \sum_{l=0}^{l_{max}} v_l^{non-loc}(\mathbf{r}) \hat{P}_l \quad (II.10.11.)$$

où $v^{loc}(\mathbf{r})$ est la partie locale, à longue portée, tandis que $v_l^{non-loc}(\mathbf{r})$ est la partie non-locale du pseudopotentiel de moment angulaire l et \hat{P}_l est le polynôme de Legendre. Les pseudopotentiels de Bachelet et al. [II.26.] appartiennent à cette catégorie. Dans la figure (II.10.2.), nous présentons le pseudopotentiel non-local du carbone.

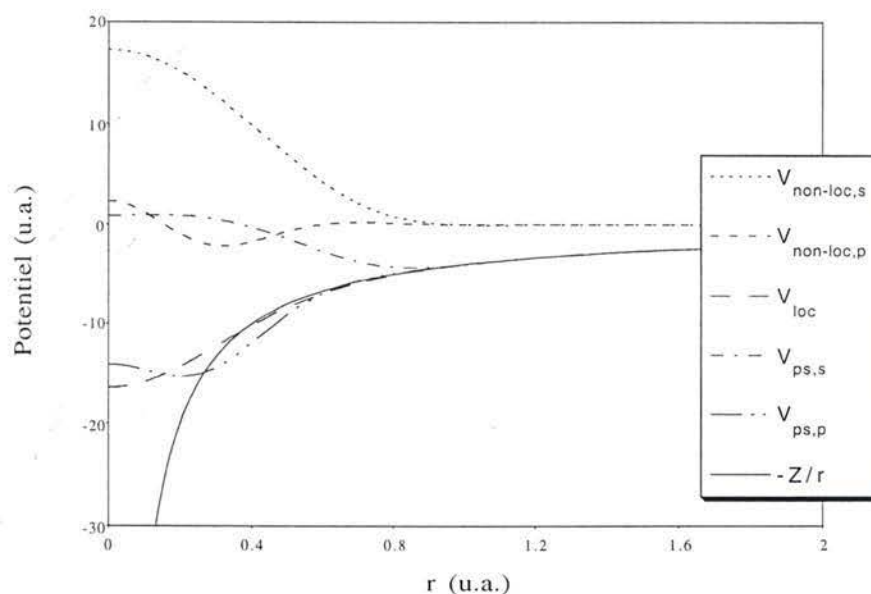


Figure II.10.2. : Pseudopotentiel non-local de Bachelet et al. pour l'atome de carbone. La ligne continue représente le potentiel $-Z/r$ pour une charge ionique $Z=4$.

L'élément de matrice issu du pseudopotentiel non-local, $v^{\text{non-loc}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$, est :

$$v^{\text{non-loc}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \langle \mathbf{G} | v_l^{\text{non-loc}} \hat{P}_l | \mathbf{G}' \rangle \quad (\text{II.10.12.})$$

Cette expression implique le calcul d'un nombre d'intégrales augmentant de manière quadratique par rapport au nombre de fonctions de base. Ceci a amené Kleinman et Bylander [II.26] à proposer les pseudopotentiels séparables.

Les pseudopotentiels séparables sont également composés d'une partie locale et d'une partie non-locale mais cette dernière s'exprime sous la forme d'un simple produit :

$$V_{\text{ps,ion}}(\mathbf{r}) = v^{\text{loc}}(\mathbf{r}) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} F_l^*(\mathbf{r}) F_l(\mathbf{r}) \quad (\text{II.10.13.})$$

Ce type de pseudopotentiel requiert un temps de calcul beaucoup moins important puisque le nombre d'intégrales augmente de manière linéaire avec le nombre de fonctions de base. L'expression (II.10.12.) devient :

$$v^{\text{non-loc}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} F_l^*(\mathbf{G}) F_l(\mathbf{G}') \quad (\text{II.10.14.})$$

II.11. La résolution des équations monoélectroniques.

Jusqu'à présent nous avons vu qu'il était nécessaire de recourir à un processus auto-cohérent pour déterminer les fonctions d'onde qui minimisent l'énergie du système. Nous n'utiliserons pas les mêmes méthodes de minimisation pour les deux types de base utilisée. Lorsque nous utiliserons la base de fonctions gaussiennes, nous ferons appel à la méthode SCF-MO-LCAO de Roothaan tandis que dans le cas des ondes planes, c'est le processus de minimisation de la plus forte pente qui sera choisi. Dans les deux cas, nous obtiendrons l'état électronique fondamental du système dans une géométrie fixée.

II.11.A. La méthode SCF-MO-LCAO de Roothaan [II.27-II.29].

Les inconnues du problème sont les coefficients LCAO, c_{pi} . En substituant dans l'équation monoélectronique de Hartree-Fock (II.7.3.) ou de la DFT (II.9.18.) le développement LCAO et en multipliant scalairement les deux membres par ω_q , nous obtenons par intégration sur $d\mathbf{r}$ une équation de Roothaan :

$$\sum_{p=1}^K c_{pi} (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) = 0 \quad (\text{II.11.1.})$$

où ε_i est la valeur propre de l'orbitale i occupée et S_{pq} représente l'élément pq de la matrice de recouvrement :

$$S_{pq} = \int \omega_p^*(\mathbf{r}) \omega_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.11.2.})$$

Les éléments de la matrice de Fock, F_{pq} , sont donnés par :

- selon la théorie de Hartree-Fock :

$$F_{pq} = H_{pq} + J_{pq} + K_{pq} \quad (\text{II.11.3a.})$$

- selon la théorie de la DFT :

$$F_{pq} = H_{pq} + J_{pq} + G_{pq}^{xc} \quad (\text{II.11.3b.})$$

où H_{pq} est une intégrale monoélectronique des opérateurs d'énergie cinétique et d'attraction nucléaire,

$$H_{pq} = \int \omega_p^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right] \omega_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.11.4.})$$

J_{pq} provient de la matrice de Coulomb :

$$\begin{aligned} J_{pq} &= \sum_{r=1}^K \sum_{s=1}^K D_{rs} (pq|rs) \\ &= \sum_{r=1}^K \sum_{s=1}^K D_{rs} \iint \omega_p^*(\mathbf{r}_i) \omega_q(\mathbf{r}_i) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \omega_r^*(\mathbf{r}_j) \omega_s(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \end{aligned} \quad (\text{II.11.5.})$$

D_{rs} est un élément de la matrice densité

$$D_{rs} = \sum_{a=1}^{N/2} c_{ra}^* c_{sa} \quad (\text{II.11.6.})$$

Signalons cependant que certains adeptes de la DFT [II.30.] préfèrent représenter la densité par une combinaison linéaire de fonctions auxiliaires et utiliser cette densité approchée pour le calcul de la répulsion électronique qui revient à :

$$\begin{aligned} J_{pq} &= \sum_{u=1}^{K_u} (pq|u) \\ &= \sum_{u=1}^{K_u} \rho_u \iint \omega_p^*(\mathbf{r}_i) \omega_q(\mathbf{r}_i) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \omega_u(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \end{aligned} \quad (\text{II.11.5b.})$$

où ω_u et ρ_u représentent respectivement les fonctions gaussiennes et les coefficients de la combinaison linéaire utilisés pour représenter la densité électronique.

La partie d'échange s'exprime de manière différente selon la théorie utilisée. En méthode Hartree-Fock,

$$\begin{aligned} K_{pq} &= \sum_{r=1}^K \sum_{s=1}^K D_{rs} (pr|qs) \\ &= \sum_{r=1}^K \sum_{s=1}^K D_{rs} \iint \omega_p^*(\mathbf{r}_i) \omega_r(\mathbf{r}_i) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \omega_q^*(\mathbf{r}_j) \omega_s(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \end{aligned} \quad (\text{II.11.7.})$$

Selon la méthode de la fonctionnelle de la densité, la partie d'échange-corrélation s'écrit :

$$\begin{aligned} G_{pq}^{xc} &= (pq|\mu_{xc}) \\ &= \int \omega_p^*(\mathbf{r}_i) \omega_q(\mathbf{r}_i) \mu_{xc}(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \end{aligned} \quad (\text{II.11.8.})$$

où μ_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation.

Deux possibilités existent pour l'estimation du terme G_{pq}^{xc} , soit le potentiel μ_{xc} est représenté par une combinaison linéaire de fonctions auxiliaires et une estimation analytique des intégrales est possible :

$$G_{pq}^{xc} = \sum_{v=1}^{K_v} \mu_v \int \omega_p^*(\mathbf{r}_i) \omega_q(\mathbf{r}_i) \omega_v(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \quad (\text{II.11.8b.})$$

Soit, l'intégrale est estimée numériquement directement à partir du potentiel μ_{xc} en \mathbf{r}_i .

Les formules de base des théories HF et DFT sont reprises dans l'annexe 2. Elles seront largement utilisées dans le chapitre suivant lors de l'illustration numérique des méthodes de la chimie et de la physique théorique.

L'écriture matricielle des équations de Roothaan (II.11.1.) est :

$$\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \mathbf{E} \quad (\text{II.11.9.})$$

avec \mathbf{F} la matrice de Fock, \mathbf{S} la matrice de recouvrement, \mathbf{C} la matrice carrée des coefficients LCAO et \mathbf{E} la matrice diagonale des énergies ϵ_i des orbitales.

La condition d'orthonormalisation des orbitales moléculaires s'écrira :

$$\mathbf{C}^+ \mathbf{S} \mathbf{C} = \mathbf{1} \quad (\text{II.11.10.})$$

Pour résoudre les équations aux valeurs propres, il est nécessaire d'orthogonaliser les fonctions de base. Si nous posons :

$$\mathbf{C} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{C}' \quad (\text{II.11.11.})$$

En substituant l'expression (II.11.11.) dans les équations de Roothaan (II.11.9.) et en multipliant à gauche les deux membres par $\mathbf{S}^{-1/2}$, nous obtenons :

$$\mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{F} \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{C}' = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{S} \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{C}' \mathbf{E} \quad (\text{II.11.12.})$$

En définissant une nouvelle matrice \mathbf{F}' par :

$$\mathbf{F}' = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{F} \mathbf{S}^{-1/2} \quad (\text{II.11.13.})$$

l'expression devient :

$$\mathbf{F}' \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \mathbf{E} \quad (\text{II.11.14.})$$

Le procédé de résolution des équations est itératif étant donné que les éléments de la matrice \mathbb{D} (Equation (II.11.6.)) intervenant dans les équations dépendent des solutions \mathbb{C} . Nous pouvons choisir comme matrice de départ F_0 , les matrices des intégrales monoélectroniques H_{pq} (Equation (II.11.4.)) pour résoudre l'équation. Nous pouvons également générer les coefficients LCAO de départ à partir d'un calcul semi-empirique.

Ayant obtenu \mathbb{C}' , il est facile de calculer les matrices \mathbb{C} et \mathbb{D} via les équations (II.11.11.) et (II.11.6.), et ensuite de recalculer une nouvelle matrice F . Cette boucle est réitérée jusqu'à ce que la matrice densité converge vers un seuil fixé.

II.11.B. La minimisation "suivant la plus forte pente" [II.31-II.32].

Lors de l'utilisation des ondes planes comme base de fonctions les coefficients d'expression des fonctions d'onde, $c_i(\mathbf{G})$, sont obtenus par la méthode de la plus forte pente. Cette méthode est la technique la plus simple de minimisation d'une fonction, si il n'existe qu'un seul minimum global. Cette approche détermine un minimum d'une fonction multiconfigurationnelle en exécutant une série de minimisations suivant le gradient. Déterminer les fonctions d'onde monoélectroniques de l'état fondamental revient à minimiser la fonctionnelle de Kohn-Sham par rapport aux coefficients d'un nombre fini d'ondes planes.

Le schéma de minimisation commence par la construction d'un ensemble de fonctions d'onde orthonormales. Les fonctions d'onde initiales peuvent soit être un ensemble de nombres aléatoires, soit être issues d'un calcul préliminaire. La contrainte d'orthonormalisation des orbitales complique quelque peu la minimisation.

En pratique l'étape de base de la procédure consiste à :

- Calculer les gradients,

$$\Delta\phi_i(\mathbf{r},t) = -\frac{1}{2} \frac{\partial E_{KS}}{\partial \phi_i^*(\mathbf{r},t)} = \hat{H}\phi_i(\mathbf{r},t) \quad (\text{II.11.15.})$$

- Modifier les fonctions d'onde,

$$\phi_i(\mathbf{r},t + \Delta t) = \phi_i(\mathbf{r},t) - \frac{\Delta t}{\mu} \hat{H}\phi_i(\mathbf{r},t) \quad (\text{II.11.16.})$$

où t est l'indice de l'itération. $\Delta t/\mu$ est un paramètre gouvernant la vitesse de convergence de la procédure et consiste en un compromis entre efficacité et précision. t et $t+\Delta t$ désignent la succession des itérations.

- Orthonormaliser les fonctions d'onde,
- Calculer le $\Delta E_{\text{élec}}$ si $\Delta E_{\text{élec}}$ est inférieur à la tolérance, alors les fonctions d'onde sont optimisées, sinon nous retournons à la première étape.

Un grand désavantage de la méthode est que l'on ne tient pas compte de la dérivée seconde de la fonction qui détermine son comportement près du minimum. Cela signifie que le taux de convergence de la séquence peut-être très lent.

Les formules nécessaires au calcul de l'énergie totale et de l'hamiltonien ainsi que le gradient des états électroniques sont donnés dans le tableau (II.11.1.). Par convention, i et A désignent respectivement la fonction d'onde et l'atome considérés. Dans ces équations, les charges ioniques ponctuelles, Z_A , sont remplacées par une distribution de charge, ρ_{ion} :

$$\rho_{\text{ion}}(\mathbf{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{\pi^{3/2} R_A^c{}^3} \exp\left[-\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)^2}{R_A^c{}^2}\right] \quad (\text{II.11.17.})$$

où R_A^c définit la largeur de la distribution gaussienne.

La transformée de Fourier de cette densité ionique consiste en :

$$\rho_{\text{ion}}(\mathbf{G}) = \sum_A S_A(\mathbf{G}) \Theta_A(\mathbf{G}) \quad (\text{II.11.18.})$$

où $S_A(\mathbf{G}) = \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{R}_A)$ est le facteur de structure et

$$\Theta_A(\mathbf{G}) = \frac{Z_A}{\Omega_r} \exp\left[-\frac{R_A^c{}^2 \mathbf{G}^2}{4}\right] \text{ représente le facteur de forme.}$$

La densité de charge totale, ρ_T , est simplement la somme de la densité électronique, ρ , et de la distribution de charge ionique, ρ_{ion} . Lors du calcul du terme de répulsion, il apparaît une énergie provenant "d'auto interaction" que nous éliminerons par le terme "d'auto interaction". D'autre part, un terme de recouvrement, E_{ovrl} , tient compte de la différence entre les interactions de la

charge ionique ponctuelle, Z_A , et les interactions entre les distributions de charge, ρ_{ion} .

Dans certaines formules, des termes dépendant d'un vecteur \mathbf{k} apparaissent. Nous reviendrons sur cette variable dans le paragraphe suivant traitant les systèmes périodiques infinis. Pour les calculs moléculaires, \mathbf{k} est égal à $(0, 0, 0)$.

La plupart des expressions du tableau se déduisent relativement aisément. Commentons brièvement les différents termes issus du pseudopotentiel non-local. Les potentiels non-locaux séparables proposés par Kleinman et Bylander consistent en :

$$v_l^{\text{non-local}}(\mathbf{r}) = \sum_{m=-l}^l \alpha_{l,m} |v_l(\mathbf{r})\phi_{l,m}\rangle \langle \phi_{l,m} v_l(\mathbf{r})| \quad (\text{II.11.19.})$$

où $\alpha_{l,m} = \frac{1}{\langle \phi_{l,m} | v_l(\mathbf{r}) | \phi_{l,m} \rangle} = \frac{1}{\int_0^\infty v_l(\mathbf{r}) (\phi_{l,m}(\mathbf{r}))^2 r^2 dr}$, $\phi_{l,m}$ est une pseudofonction d'onde de l'atome et $v_l(\mathbf{r})$ est le pseudopotentiel de moment angulaire l .

L'énergie issue du pseudopotentiel non-local vaut :

$$E_{\text{ps}}^{\text{non-local}} = \frac{(4\pi)^2}{\Omega} \sum_i \sum_{\mathbf{k}} \sum_A \sum_{l=1}^{l_{\text{max}}} \sum_{m=-l}^l \alpha_{l,m}^A |F_{i,\mathbf{k},A}^{l,m}|^2 \quad (\text{II.11.20.})$$

$$\begin{aligned} \text{où } F_{i,\mathbf{k},A}^{l,m} &= \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{R}_A} \langle v_A^l \phi_{l,m}^A \hat{P}_l | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \\ \langle v_A^l \phi_{l,m}^A \hat{P}_l | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle &= \int_0^\infty \phi_{l,m}^A(r) v_l^A(r) \gamma_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) r^2 dr \sum_{m=-l}^l Y_{l,m}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \end{aligned}$$

Plutôt que l'hamiltonien et le gradient des états électroniques, nous donnons dans le tableau (II.11.1.) les termes $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | H_{\text{ps}}^{\text{non-local}} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle$ et $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | F_{\text{ps}}^{\text{non-local}} | \phi_{i,\mathbf{k}} \rangle$.

Energie	Hamiltonien	$F_{i,k} = -H\phi_{i,k}$
<p><i>Terme cinétique</i></p> $E_{\text{cin}} = \sum_i \sum_k \int \phi_{i,k}^*(\mathbf{r}) \frac{-1}{2} \nabla^2 \phi_{i,k}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ $= \frac{8\pi^3}{2} \sum_i \sum_k \sum_G (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \cdot c_i^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) c_i(\mathbf{k} + \mathbf{G})$	$H_{\text{cin}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2$	$F_{\text{cin}}^{i,k}(\mathbf{G}) = -\frac{1}{2} \sum_G (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 c_i(\mathbf{k} + \mathbf{G})$
<p><i>Terme de répulsion</i></p> $E_H = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_T(\mathbf{r}) \rho_T(\mathbf{r}')}{ \mathbf{r} - \mathbf{r}' } d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$ $= \frac{4\pi\Omega}{2} \sum_{G \neq 0} \frac{\rho_T(\mathbf{G}) \rho_T(\mathbf{G})}{G^2}$	$H_H(\mathbf{r}) = 4\pi \sum_{G \neq 0} \frac{\rho_T^*(\mathbf{G})}{G^2} \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{r})$	$F_H^{i,k}(\mathbf{r}) = -4\pi \sum_{G' \neq 0} \sum_G \frac{\rho_T^*(\mathbf{G}')}{G'} c_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G} - \mathbf{G}')\mathbf{r})$
<p><i>Terme d'échange-corrélation</i></p> $E_{xc}^{\text{LDA}} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r}$	$H_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho} \rho(\mathbf{r})$ $= v_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r})$	$F_{xc}^{i,k}(\mathbf{r}) = -v_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) \phi_{i,k}(\mathbf{r})$
<p><i>Terme issu du pseudopotentiel local</i></p> $E_{ps}^{\text{loc}} = \int v_{\text{loc}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ $= \Omega \sum_A \sum_{G \neq 0} S_A(\mathbf{G}) v_{\text{loc}}^A(\mathbf{G}) \rho^*(\mathbf{G})$	$H_{ps}^{\text{loc}}(\mathbf{G}) = \sum_A S_A(\mathbf{G}) v_{\text{loc}}^A(\mathbf{G})$	$F_{ps}^{\text{loc},i,k}(\mathbf{r}) = - \sum_A \sum_{G'} c_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) S_A(\mathbf{G}') v_{\text{loc}}^A(\mathbf{G}') \cdot \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G} + \mathbf{G}')\mathbf{r})$

Tableau II.11.1. : Formules d'énergie, de l'hamiltonien et des gradients agissant sur les fonctions d'onde monoélectroniques.

Energie	Hamiltonien	$F_{i,k} = -H\phi_{i,k}$
<p><i>Terme issu du pseudopotentiel non-local</i></p> $E_{ps}^{non-loc} = \frac{(4\pi)^2}{\Omega} \sum_i \sum_k \sum_A \sum_{l=1}^{l_{max}} \sum_m \alpha_A^{l,m} F_{i,k,A}^{l,m} ^2$	$H_{ps}^{non-loc} = \frac{(4\pi)^2}{\Omega} \sum_i \sum_k \sum_A \sum_{l=1}^{l_{max}} \sum_m \alpha_A^{l,m} f_{i,k,A}^{l,m} * f_{i,k,A}^{l,m}$	$F_{ps}^{non-loc i,k} = -\frac{(4\pi)^2}{\Omega} \sum_A \sum_l \sum_m \alpha_A^{l,m} F_{i,k,A}^{l,m} * f_{i,k,A}^{l,m}$
<p><i>Terme d'auto interaction</i></p> $E_{self} = -\frac{1}{2} \sum_A \int \frac{\rho_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \rho_A(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_A)}{ \mathbf{r} - \mathbf{r}' } d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$ $= -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_A \frac{Z_A^2}{R_A^c}$		
<p><i>Terme de recouvrement</i></p> $E_{ovrl} = \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} \left[\frac{Z_A Z_B}{ \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B } - \int \frac{\rho_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \rho_B(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_B)}{ \mathbf{r} - \mathbf{r}' } d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right]$ $= \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B}{ \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B } \operatorname{erfc} \left(\frac{ \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B }{\sqrt{(R_A^c)^2 + (R_B^c)^2}} \right)$		

où $\alpha_A^{l,m} = \frac{1}{\langle \Phi_{l,m} | v_l(r) | \Phi_{l,m} \rangle}$, $F_{i,k,A}^{l,m} = \sum_G c_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{R}_A} \langle v_A^l \phi_A^{l,m} P_{l,m} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle$ et $f_{i,k,A}^{l,m}(\mathbf{G}) = e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{R}_A} \langle v_A^l \phi_A^{l,m} P_{l,m} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle$

Tableau II.11.1. (suite) : Formules d'énergie, de l'hamiltonien et des gradients agissant sur les fonctions d'onde monoélectroniques.

II.12. Les systèmes périodiques.

Jusqu'à présent, nous avons essentiellement abordé le traitement de molécules, c'est-à-dire des structures finies et de petite taille. Il est possible de traiter des systèmes de grande taille comme les polymères ou les solides. Dans ce cas, on considère les composés comme étant infinis et parfaitement stéréoréguliers (Figure (II.12.1.)). On les construit à partir d'une maille (ou cellule unité) reproduite suivant les trois directions de l'espace dans le cas des solides périodiques ou une seule direction de l'espace, pour les polymères.

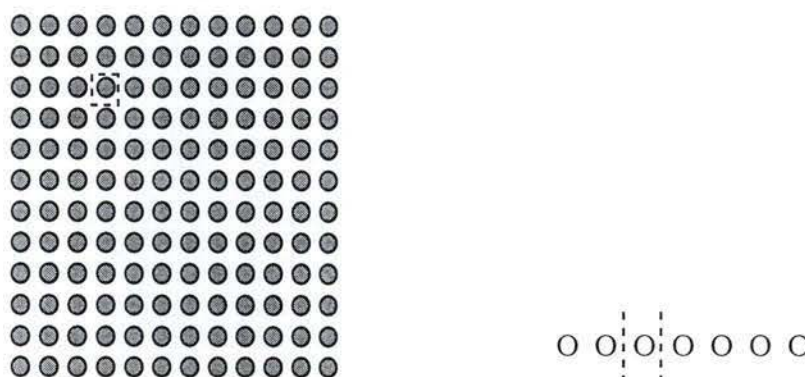


Figure II.12.1. : Modèle d'un cristal et d'un polymère, les lignes pointillées représentent la maille.

La maille d'un solide cristallin se définit par rapport aux conditions de périodicité. Le coût de calcul est lié au nombre d'atomes composant la cellule unité. Les programmes initialement destinés à étudier des systèmes tridimensionnels infinis et stéréoréguliers peuvent aussi traiter des composés comportant un défaut, une surface et même une molécule. Dans ces cas, la cellule englobe l'objet à étudier et les conditions de périodicité sont choisies largement supérieures à la taille de l'objet lui-même. Un modèle de ces supercellules est donné dans la figure (II.12.2.).

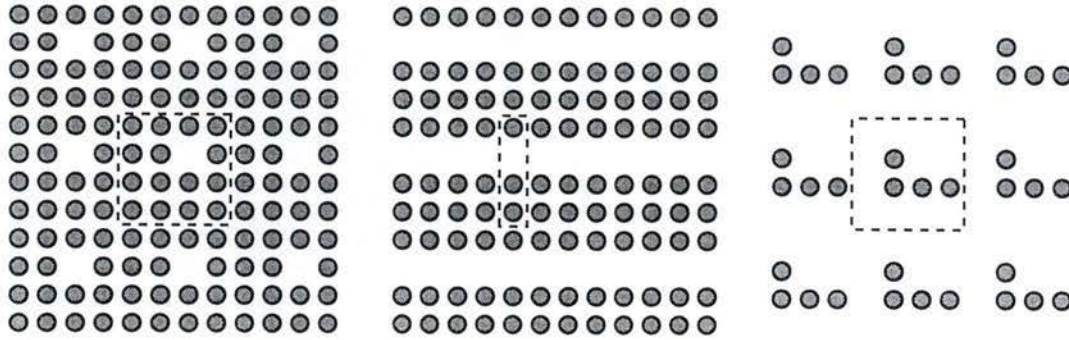


Figure II.12.2. : Modèle de la cellule unité (en lignes pointillées) pour l'étude d'un défaut, d'une surface ou d'une molécule.

II.12.A. La périodicité - Le théorème de Bloch.

Puisque le système étudié est périodique, nous sommes amenés à considérer le problème des électrons dans un potentiel, $v(\mathbf{r})$, périodique :

$$v(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = v(\mathbf{r}) \quad (\text{II.12.1.})$$

où \mathbf{R} représente un vecteur du réseau périodique dans l'espace réel et peut s'écrire :

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{R}_1 + n_2 \mathbf{R}_2 + n_3 \mathbf{R}_3 \quad (\text{II.12.2})$$

où $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3$ sont les vecteurs qui définissent la cellule unité et n_1, n_2, n_3 sont trois nombres entiers.

Si le potentiel est périodique, le système d'électrons dans l'état fondamental et la densité électronique respecteront aussi la périodicité :

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{II.12.3})$$

En 1928, Bloch démontre un théorème qui porte son nom [II.33.-II.34.] et qui stipule que dans un système périodique, chaque fonction d'onde électronique ($\phi_{n,k}(\mathbf{r})$) peut s'écrire sous la forme d'un produit d'une fonction périodique ($u_{n,k}(\mathbf{r})$) et d'une onde plane ou vecteur d'onde ($\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$) :

$$\phi_{i,k}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_{i,k}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.12.4.})$$

$$\text{où } u_{i,k}(\mathbf{r}) = u_{i,k}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (\text{II.12.5.})$$

Notons que les équations (II.12.4.) et (II.12.5.) impliquent que

$$\phi_{i,k}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) \phi_{i,k}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.12.6.})$$

Une notion importante introduite par Bloch est la zone de Brillouin. La zone de Brillouin est la cellule primitive du réseau réciproque. Ce réseau réciproque périodique est défini par les vecteurs \mathbf{G}_j tels que :

$$\exp(i\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{G}_j) = 1 \quad (\text{II.12.7.})$$

$$\text{c'est-à-dire que } \mathbf{G}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{R}_2 \times \mathbf{R}_3}{\mathbf{R}_1 \cdot (\mathbf{R}_2 \times \mathbf{R}_3)} \quad (\text{II.12.8.})$$

Les vecteurs d'onde s'expriment comme

$$\mathbf{k} = k_1 \mathbf{G}_1 + k_2 \mathbf{G}_2 + k_3 \mathbf{G}_3 \quad (\text{II.12.9})$$

Si nous introduisons l'équation (II.12.4) dans les équations monoélectroniques de Hartee-Fock (II.7.3.) ou de la DFT (II.9.18.), nous obtenons :

$$\left[-\frac{1}{2}(\nabla^2 + (i\mathbf{k})^2) + v(\mathbf{r}) \right] u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i,\mathbf{k}} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.12.10.})$$

Les solutions de cette équation pour un vecteur d'onde déterminé forment un ensemble discret de points, $\varepsilon_{i,\mathbf{k}}$. En faisant varier les vecteurs d'onde, les valeurs propres d'énergie $\varepsilon_{i,\mathbf{k}}$ forment des fonctions continues ε_i aussi appelées bandes (Figure (II.12.3.)).

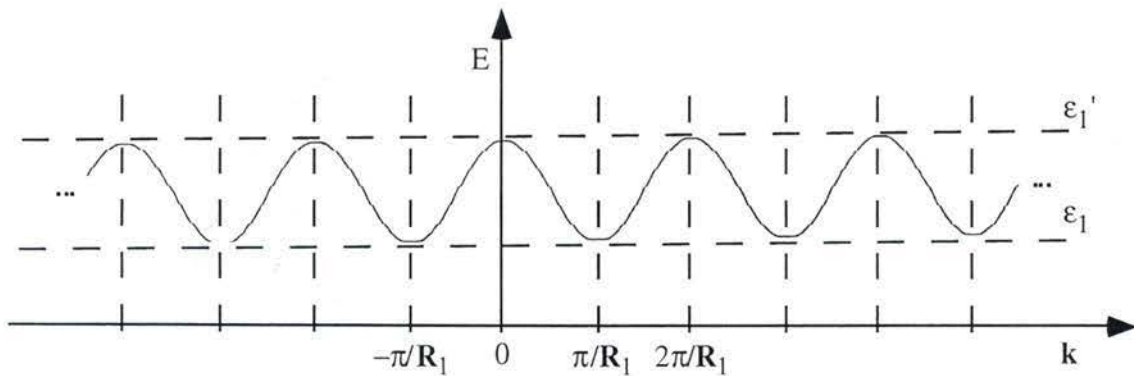


Figure II.12.3. : Représentation du spectre de l'énergie en fonction du vecteur d'onde \mathbf{k} d'un électron se mouvant dans un champ périodique.

Ces valeurs propres d'énergie, $\varepsilon_{i,\mathbf{k}}$, possèdent plusieurs propriétés de symétrie utiles c'est-à-dire :

$$- \varepsilon_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \varepsilon_{i,\mathbf{k}} ; \quad (\text{II.12.11.})$$

$$- \varepsilon_{i,-\mathbf{k}} = \varepsilon_{i,\mathbf{k}} ; \quad (\text{II.12.12.})$$

Ces propriétés permettent donc de se préoccuper uniquement de la zone allant de 0 à π/R , appelée la première zone de Brillouin.

Comme dans le système fini, les fonctions d'onde obéissent à la condition d'orthonormalisation. Cette dernière est automatiquement remplie pour les fonctions d'onde de vecteurs d'onde différents. Mais la partie périodique des fonctions de Bloch de même vecteur d'onde est sujette à la contrainte d'orthonormalisation :

$$\langle u_{i,k} | u_{j,k} \rangle = \int u_{i,k}(\mathbf{r}) u_{j,k}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (\text{II.12.13.})$$

II.12.B. La formulation des équations monoélectroniques en fonction de gaussiennes.

Puisque les équations monoélectroniques en fonction de gaussiennes seront appliquées aux calculs de propriétés électroniques des polymères, systèmes périodiques à une dimension, nous allons présenter les formules en ne considérant qu'une seule dimension. Par convention, nous choisirons l'axe de périodicité suivant l'orientation de l'axe Z.

Les fonctions d'onde électroniques, $\phi_{i,k}(\mathbf{r})$, s'expriment comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques $\omega_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$ où \mathbf{R}_A représente les coordonnées à l'origine de l'orbitale atomique p :

$$\begin{aligned} \phi_{i,k}(\mathbf{r}) &= \sum_h \sum_p c_{pi}^h(k) \omega_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - h a \mathbf{e}_z) \\ &= N_c^{-1/2} \sum_h e^{ikha} \sum_p c_{pi}(k) \omega_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - h a \mathbf{e}_z) \end{aligned} \quad (\text{II.12.14.})$$

où $N_c^{-1/2}$ est le facteur de normalisation pour un polymère contenant N_c cellules unité. La sommation sur h s'étend de $-\frac{N_c-1}{2}$ à $+\frac{N_c-1}{2}$, i est l'indice de la bande et k le vecteur position dans la zone de Brillouin (nombre d'onde). a et \mathbf{e}_z représentent respectivement la longueur de la maille et la direction de l'axe de périodicité du polymère.

Dans l'annexe 3, nous présentons les formules de base c'est-à-dire le système séculaire, les opérateurs à un et deux électrons, les intégrales entre orbitales moléculaires d'une part et celles entre orbitales atomiques d'autre part, pour les calculs polymères se basant sur les théories Hartree-Fock [II.35.] et de la fonctionnelle de la densité [II.36.-II.37.].

II.12.C. La formulation des équations monoélectroniques en fonction d'ondes planes.

En accord avec le théorème de Bloch, les fonctions d'onde monoélectroniques dans un potentiel périodique peuvent s'exprimer sous la forme d'une combinaison linéaire d'ondes planes :

$$\phi_{i,k}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}) \quad (\text{II.12.15.})$$

où Ω représente le volume de la cellule unité, \mathbf{k} le vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin.

La figure (II.12.4.) illustre les différentes étapes impliquées dans le calcul de l'énergie totale E et les éléments de la matrice de Fock, $F\phi_{i,k}(\mathbf{r})$, et montre dans quel espace, réel ou de Fourier, il est plus commode d'évaluer les différents termes. Les fonctions d'onde sont exprimées à partir des coefficients $c_i(\mathbf{k} + \mathbf{G})$. Par transformation de Fourier, nous obtenons les fonctions d'onde dans l'espace réel. La densité électronique est simplement calculée en sommant les contributions des différentes bandes :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_i^{\text{occ}} \phi_{i,k}^*(\mathbf{r}) \phi_{i,k}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.12.16.})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu par construction explicite du potentiel $V_{xc}(\mathbf{r})$, sur une grille de l'espace réel. D'autre part, à partir de la densité transformée dans l'espace de Fourier, nous pouvons calculer les termes de Hartree et celui lié aux pseudopotentiels locaux. En transformant ces termes dans l'espace réel, nous les additionnons au $V_{xc}(\mathbf{r})$ et déterminons ainsi le potentiel local. De retour dans l'espace de Fourier, nous pouvons compléter ce potentiel par le potentiel non-local et le terme cinétique.

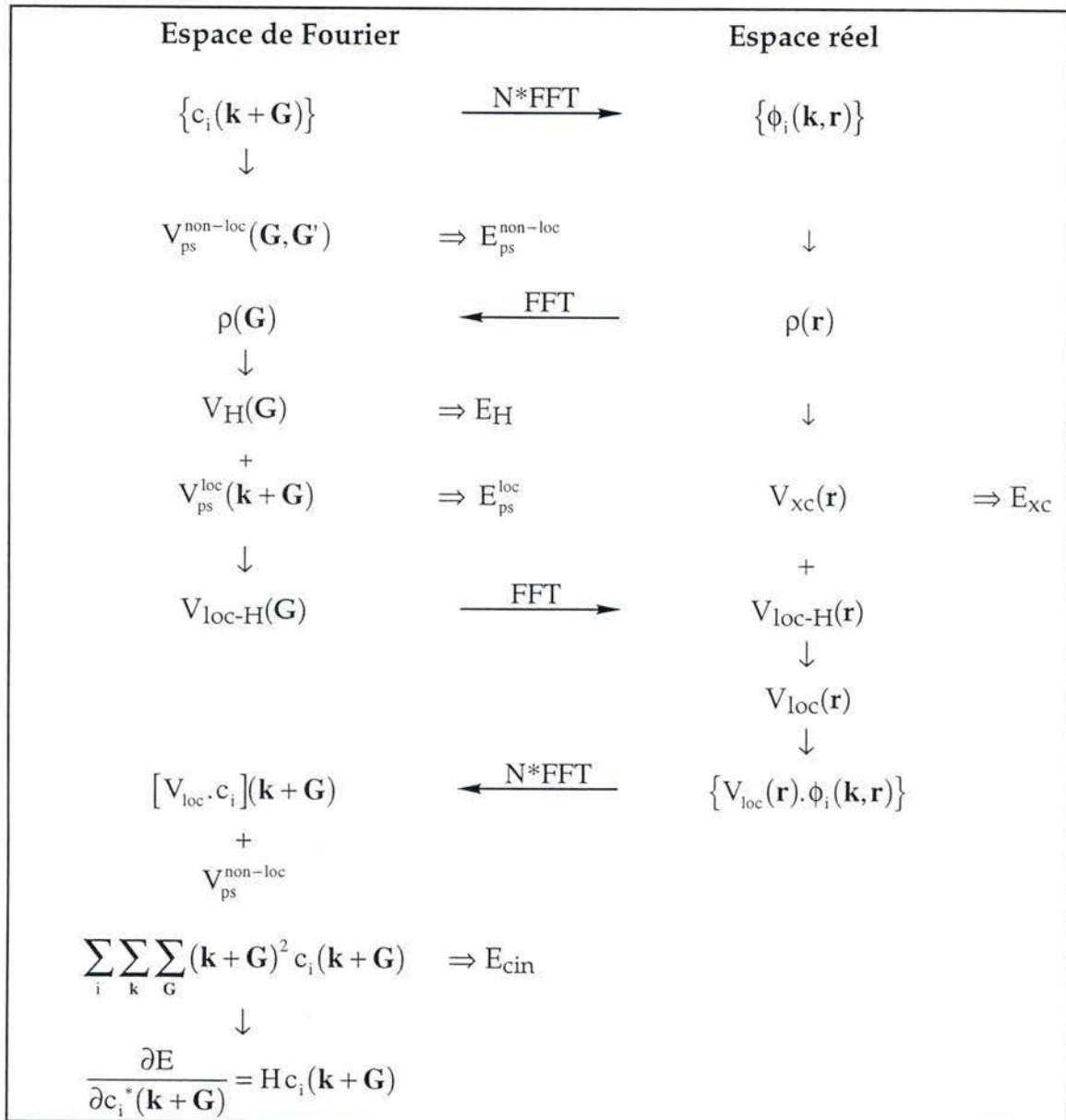


Figure II.12.4. : Illustration des différentes étapes nécessaires au calcul de l'énergie totale E . FFT signifie une Transformée de Fourier directe (\rightarrow) tandis que (\leftarrow) indique une Transformée de Fourier inverse.

L'expression détaillée des différents termes a déjà été donnée dans le tableau (II.11.1.).

II.12.D. L'approche en Hamiltonien Effectif de Valence.

La méthode en hamiltonien effectif de valence (VEH - Valence Effective Hamiltonian [II.38.]) est très simple et reproduit souvent des résultats semblables à ceux obtenus par les méthodes SCF-MO-LCAO, tout en nécessitant un temps de calcul nettement moindre, notamment grâce au fait que seules des intégrales monoélectroniques doivent être évaluées.

L'opérateur effectif de Fock est défini comme étant la somme de l'énergie cinétique électronique et d'une somme de potentiels effectifs atomiques incluant implicitement le potentiel de coeur créé par le noyau et les électrons de valence et les potentiels de répulsion et d'échange avec les autres électrons de valence :

$$F_{\text{eff}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_{A=1}^M V_A \quad (\text{II.12.17.})$$

Pour simplifier les procédures de calculs, ces potentiels atomiques sont construits comme une combinaison linéaire de projecteurs gaussiens :

$$V_A = \sum_l \sum_m \sum_{t,u} C_{lmtu}^A |\theta_{lmt}^A\rangle \langle \theta_{lmu}^A| \quad (\text{II.12.18.})$$

où l'indice l court sur les orbitales atomiques, m sur l'azimut des fonctions de base, et t et u définissent la qualité simple ($t = u = 1$), ou double zéta ($t = u = 2$) du potentiel atomique. Ces projecteurs correspondent à des gaussiennes normalisées centrées sur les positions atomiques $\mathbf{R}_A = (x_A, y_A, z_A)$:

$$\theta_{lmt}^A = N(x - x_A)^n (y - y_A)^{n'} (z - z_A)^{n''} \exp(-\alpha_{lmt}^A (\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)^2) \quad (\text{II.12.19.})$$

Ainsi le potentiel atomique est-il défini par deux types de paramètres : les coefficients linéaires de la combinaison, et les exposants des projecteurs gaussiens. Notons que ces potentiels peuvent être choisis isotropes ou anisotropes. Il existe des tables reprenant les potentiels effectifs dans les différents environnements chimiques [II.39.]. L'élément de la matrice de Fock s'exprime alors :

$$F_{pq} = T_{pq} + \sum_{A=1}^M \sum_l \sum_m \sum_{t,u} C_{lmtu}^A \langle p | \theta_{lmt}^A \rangle \langle \theta_{lmu}^A | q \rangle \quad (\text{II.12.20.})$$

La méthodologie du hamiltonien effectif de valence peut aisément être complétée pour s'appliquer à des calculs sur les polymères. Dans ce cas, l'opérateur effectif de l'équation (II.12.17.) devient :

$$F_{\text{eff}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_{h=1}^{\text{cell.}} \sum_{A=1}^M V_A \quad (\text{II.12.21.})$$

où cette fois, h s'étend sur le nombre de cellules considérées, et A sur les atomes à l'intérieur d'une cellule. Dans ces conditions, les éléments de matrice de la méthode VEH s'explicitent :

$$F_{pq}^{0j} = T_{pq}^{0j} + \sum_{h=0}^{\text{cell.}} \sum_{A=1}^M \sum_l \sum_m \sum_{t,u} C_{lmtu}^{Ah} \langle \theta_{lmt}^{Ah} | \theta_{lmu}^{Ah} | j \rangle \quad (\text{II.12.22.})$$

Dans cette expression, on trouve des intégrales mixtes entre les orbitales atomiques issues du développement LCAO et les projecteurs des potentiels effectifs.

III. ILLUSTRATION NUMÉRIQUE DES MÉTHODES DE LA CHIMIE ET DE LA PHYSIQUE THÉORIQUE.

L'objectif de ce chapitre est d'illustrer les différentes méthodes de la chimie et de la physique théorique. Pour cela, nous allons étudier la molécule d'hydrogène (H_2) ou un système composé de plusieurs molécules d'hydrogène sans aucune interaction. Nous avons choisi la base minimale STO-3G. Nous présenterons tout d'abord le calcul de l'énergie totale par la méthode Hartree-Fock, par la théorie de la fonctionnelle de la densité et par l'approche en hamiltonien effectif de valence. Nous déterminerons ensuite toujours en base minimale l'énergie de corrélation pour un système composé de plusieurs molécules de H_2 afin de montrer la cohérence en taille des théories CCD et MP2 par rapport à la méthode CID qui ne l'est pas.

III.1. Calcul en RHF, DFT et VEH.

III.1.A. Calcul RHF.

Le calcul de l'énergie totale de l'état fondamental de H_2 en base minimale, STO-3G, par la méthode de Hartree-Fock à couche fermée n'illustrera pas la procédure SCF, les deux coefficients étant univoquement déterminés par la symétrie de la molécule. La longueur de liaison choisie, 1.346 u.a., correspond à la valeur optimisée en théorie RHF en base STO-3G. Les valeurs des exposants et des coefficients de contraction de la base sont données dans le tableau (III.1.1.).

Base STO-3G :

$$\omega_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \sum_{i=1}^3 A_i g(\alpha_i; \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \sum_{i=1}^3 A_i \exp(-\alpha_i |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^2)$$

où	$A_1 = 0.15432897$	$\alpha_1 = 3.42525091$
	$A_2 = 0.53532814$	$\alpha_2 = 0.62391373$
	$A_3 = 0.44463454$	$\alpha_3 = 0.16885540$

Tableau III.1.1. : Coefficients et exposants de la base minimale STO-3G [III.1.] pour l'atome d'hydrogène.

Nous allons tout d'abord évaluer toutes les intégrales au moyen des formules données dans le tableau (III.1.2.). Nous avons les intégrales de

recouvrement (S), les intégrales monoélectroniques (cinétique T et d'attraction nucléaire V) et enfin les intégrales biélectroniques ((pq|rs)).

Fonction gaussienne centrée en \mathbf{R}_A	$g(\alpha; \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \exp(-\alpha \mathbf{r} - \mathbf{R}_A ^2)$
Produit de 2 gaussiennes	$g(\alpha; \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) g(\beta; \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) = K g(p; \mathbf{r} - \mathbf{R}_p)$
	où $K = \exp\left[-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta} \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B ^2\right]$
	$\mathbf{R}_p = \frac{\alpha\mathbf{R}_A + \beta\mathbf{R}_B}{\alpha + \beta}; \quad p = \alpha + \beta$
Intégrale d'une gaussienne	$\int g(\alpha; \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) d\mathbf{r} = \int \exp(-\alpha \mathbf{r} - \mathbf{R}_A ^2) d\mathbf{r} = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2}$
Intégrale cinétique	$\left(A \left -\frac{1}{2} \nabla^2 \right B\right) = \int g(\alpha; \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \left(-\frac{1}{2}\right) \nabla^2 g(\beta; \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) d\mathbf{r}$ $= \frac{\alpha + \beta}{\alpha\beta} \left[3 - \frac{2\alpha\beta}{\alpha + \beta} \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B ^2\right] \left[\frac{\pi}{\alpha + \beta}\right]^{3/2} \exp\left(-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B ^2\right)$
Attraction nucléaire	$\left(A \left -\frac{Z_C}{ \mathbf{r} - \mathbf{R}_C } \right B\right) = \int g(\alpha; \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \frac{-Z_C}{ \mathbf{r} - \mathbf{R}_C } g(\beta; \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) d\mathbf{r}$ $= \frac{-2\pi}{\alpha + \beta} Z_C \exp\left(-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B ^2\right) F_0[(\alpha + \beta) \mathbf{R}_p - \mathbf{R}_C ^2]$ <p>où $F_0(t) = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{t}\right)^{1/2} \operatorname{erf}(t^{1/2})$</p> $\operatorname{erf}(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty \exp(-y^2) dy$

Tableau III.1.2. : Formules mathématiques de produits et d'intégrales impliquant des fonctions gaussiennes [III.2.].

Intégrale biélectronique

$$\begin{aligned}
 (AB|CD) &= \int \int g(\alpha; \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A) g(\beta; \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} g(\gamma; \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_C) g(\delta; \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_D) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
 &= \frac{2\pi^{5/2}}{\left[(\alpha + \beta)(\gamma + \delta)(\alpha + \beta + \gamma + \delta)^{1/2} \right]} \\
 &\quad \cdot \exp\left(-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|^2 - \frac{\gamma\delta}{\gamma + \delta} |\mathbf{R}_C - \mathbf{R}_D|^2 \right) \\
 &\quad \cdot F_0\left[\frac{(\alpha + \beta)(\gamma + \delta)}{(\alpha + \beta + \gamma + \delta)} |\mathbf{R}_P - \mathbf{R}_Q|^2 \right]
 \end{aligned}$$

Tableau III.1.2. (suite) : Formules mathématiques de produits et d'intégrales impliquant des fonctions gaussiennes [III.2.].

1) Les intégrales de recouvrement.

Le recouvrement entre deux contractions de fonctions gaussiennes ω_p et ω_q centrées en \mathbf{R}_A et en \mathbf{R}_B s'exprime :

$$\begin{aligned}
 S_{pq} &= \int d\mathbf{r} \omega_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \omega_q(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \\
 &= \int d\mathbf{r} \sum_{i=1}^3 A_i g(\alpha_i; \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \sum_{j=1}^3 A_j g(\alpha_j; \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \\
 &= \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 A_i A_j \int d\mathbf{r} g(\alpha_i; \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) g(\alpha_j; \mathbf{r} - \mathbf{R}_B)
 \end{aligned} \tag{III.1.1}$$

dans notre cas la matrice de recouvrement vaut :

$$S = \begin{pmatrix} 1.000000 & 0.678040 \\ 0.678040 & 1.000000 \end{pmatrix} \tag{III.1.2}$$

Si la distance entre le centre des fonctions gaussiennes est nulle, le recouvrement est exactement égal à 1 puisque la base est normalisée. Par contre si la distance augmente, S_{12} (S_{21}) diminue et tend vers 0.

2) Les intégrales monoélectroniques.

Les intégrales monoélectroniques, H_{pq} , comprennent l'énergie cinétique des électrons, T_{pq} , et l'énergie d'attraction entre les électrons et les noyaux, V_{pq} .

L'énergie cinétique se calcule :

$$\begin{aligned}
T_{pq} &= \int d\mathbf{r} \omega_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \left(-\frac{1}{2} \right) \nabla^2 \omega_q(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \\
&= \int d\mathbf{r} \sum_{i=1}^3 A_i g(\alpha_i; \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \left(-\frac{1}{2} \right) \nabla^2 \sum_{j=1}^3 A_j g(\alpha_j; \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 A_i A_j \int d\mathbf{r} g(\alpha_i; \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \nabla^2 g(\alpha_j; \mathbf{r} - \mathbf{R}_B)
\end{aligned} \tag{III.1.3}$$

Il suffit donc d'appliquer l'opérateur Laplacien à la fonction $g(\alpha_j; \mathbf{r} - \mathbf{R}_B)$ et d'intégrer les différents termes de la somme (voir tableau (III.1.2.)).

La matrice d'énergie cinétique vaut :

$$T = \begin{pmatrix} 0.760033 & 0.253841 \\ 0.253841 & 0.760033 \end{pmatrix} \tag{III.1.4.}$$

L'élément pq de la matrice reprenant l'énergie d'attraction nucléaire entre l'atome 1 et les électrons consiste en :

$$\begin{aligned}
V_{pq}^1 &= \int d\mathbf{r} \omega_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \frac{-Z_1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} \omega_q(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \\
&= \int d\mathbf{r} \sum_{i=1}^3 A_i g(\alpha_i; \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \frac{-Z_1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} \sum_{j=1}^3 A_j g(\alpha_j; \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \\
&= \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 A_i A_j \int d\mathbf{r} g(\alpha_i; \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \frac{-Z_1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} g(\alpha_j; \mathbf{r} - \mathbf{R}_B)
\end{aligned} \tag{III.1.5.}$$

Cette matrice comprendra 3 valeurs différentes, la première lorsque $q=p$ et ω_p est centrée sur l'atome 1 (V_{pp}^1); la seconde où ω_p et ω_q ne sont pas centrées sur le même atome ($V_{pq}^1 = V_{qp}^1$) et enfin la dernière où $p=q$ et ω_q est centrée sur l'atome 2 (V_{qq}^1). La matrice V^2 représente l'énergie d'attraction entre l'atome 2 et les électrons. Elle est symétrique par rapport à V^1 . La matrice d'attraction nucléaire consiste en la somme de $V^1 + V^2$:

$$V = V^1 + V^2 = \begin{pmatrix} -1.899343 & -1.246061 \\ -1.246061 & -1.899343 \end{pmatrix} \tag{III.1.6.}$$

Ainsi la matrice H est la somme des matrices T et V :

$$H = T + V = \begin{pmatrix} -1.139310 & -0.992220 \\ -0.992220 & -1.139310 \end{pmatrix} \tag{III.1.7.}$$

3) Les intégrales biélectroniques.

Les intégrales biélectroniques nécessaires à l'estimation des termes d'interactions de Coulomb et d'échange correspondent à :

$$\begin{aligned}
 (pq|rs) &= \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \omega_p(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A) \omega_q(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \omega_r(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_C) \omega_s(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_D) \\
 &= \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 A_i A_j A_k A_l \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 g(\alpha_i; \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A) g(\alpha_j; \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B) \\
 &\quad \cdot \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} g(\alpha_k; \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_C) g(\alpha_l; \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_D)
 \end{aligned}
 \tag{III.1.8.}$$

Normalement, il y a 2^4 intégrales à calculer. Cependant, grâce aux propriétés de symétrie de la molécule que nous traitons et des intégrales elles-mêmes, nous devons en estimer quatre seulement. Soit,

$$(pp|pp) = (qq|qq) = 0.774608 \text{ u.a.} \tag{III.1.9a.}$$

$$(pp|qq) = 0.580467 \text{ u.a.} \tag{III.1.9b.}$$

$$(pq|qq) = 0.460511 \text{ u.a.} \tag{III.1.9c.}$$

$$(pq|pq) = 0.316336 \text{ u.a.} \tag{III.1.9d.}$$

Les autres intégrales sont obtenues en interchangeant les indices par exemple :

$$(pq|rs) = (pq|sr) = (qp|rs) = (rs|pq) = \dots \tag{III.1.10.}$$

Les intégrales à un seul centre (III.1.9a.) correspondent à la répulsion lorsque les deux électrons occupent la même orbitale. Les intégrales de type (III.1.9b.) représentent l'interaction entre un électron dans l'orbitale p et l'autre dans orbitale q. Il n'y a pas d'interprétation physique simple possible pour les autres intégrales (III.1.9c.) et (III.1.9d.).

4) La matrice de densité.

Pour générer la matrice de Fock, il est nécessaire de connaître les coefficients LCAO. Dans notre cas, un système à deux électrons en base minimale, l'orbitale moléculaire la plus basse en énergie est représentée par la combinaison :

$$\phi_1(\mathbf{r}) = c_1(\omega_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + \omega_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)) \quad (\text{III.1.11.})$$

Tandis que l'orbitale moléculaire virtuelle la plus haute en énergie est obtenue par la combinaison :

$$\phi_2(\mathbf{r}) = c_2(\omega_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) - \omega_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)) \quad (\text{III.1.12.})$$

Ces orbitales sont normalisées :

$$\begin{aligned} 1 &= \int d\mathbf{r} \phi_1^*(\mathbf{r}) \phi_1(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \left| c_1(\omega_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + \omega_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)) \right|^2 \\ &= c_1^2 \int d\mathbf{r} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left[\left| A_i g(\alpha_i; \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \right|^2 + \left| A_j g(\alpha_j; \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \right|^2 \right. \\ &\quad \left. + 2 A_i g(\alpha_i; \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) A_j g(\alpha_j; \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \right] \\ &= 2c_1^2 [1 + S_{12}] \end{aligned} \quad (\text{III.1.13.})$$

$$\begin{aligned} 1 &= \int d\mathbf{r} \phi_2^*(\mathbf{r}) \phi_2(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \left| c_2(\omega_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) - \omega_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)) \right|^2 \\ &= c_2^2 \int d\mathbf{r} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left[\left| A_i g(\alpha_i; \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \right|^2 + \left| A_j g(\alpha_j; \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \right|^2 \right. \\ &\quad \left. - 2 A_i g(\alpha_i; \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) A_j g(\alpha_j; \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \right] \\ &= 2c_2^2 [1 - S_{12}] \end{aligned} \quad (\text{III.1.14.})$$

L'intégrale de recouvrement, S_{12} , a été calculée précédemment (Eq. (III.1.2.)) et vaut 0.678040. Si nous remplaçons cette valeur dans les équations (III.1.13.) et (III.1.14.), nous obtenons pour $c_1 = 0.545863$ et $c_2 = 1.246189$. La matrice des coefficients LCAO des orbitales moléculaires est donc :

$$C = \begin{pmatrix} (2[1 + S_{12}])^{-1/2} & (2[1 - S_{12}])^{-1/2} \\ (2[1 + S_{12}])^{-1/2} & -(2[1 - S_{12}])^{-1/2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.545863 & 1.246189 \\ 0.545863 & -1.246189 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.15.})$$

Les éléments de la matrice de la densité s'écrivent en appliquant la formule (II.11.6.) :

$$D = \begin{pmatrix} [1 + S_{12}]^{-1} & [1 + S_{12}]^{-1} \\ [1 + S_{12}]^{-1} & [1 + S_{12}]^{-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.297967 & 0.297967 \\ 0.297967 & 0.297967 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.16.})$$

5) La matrice de Fock.

Les éléments de la matrice de Fock définis dans l'équation (II.11.3a) valent :

$$F_{pp} = H_{pp} + D[(pp|pp) + 2(pp|pq) + 2(pp|qq) - (pq|pq)]$$

$$= -0.382407 \text{ u. a.} \quad (\text{III.1.17a.})$$

$$F_{pq} = H_{pq} + D[2(pp|pq) + 3(pq|pq) - (pp|qq)]$$

$$= -0.607972 \text{ u. a.} \quad (\text{III.1.17b.})$$

$$F_{qp} = H_{qp} + D[2(pp|pq) + 3(pq|pq) - (pp|qq)]$$

$$= -0.607972 \text{ u. a.} \quad (\text{III.1.17c.})$$

$$F_{qq} = H_{qq} + D[(qq|qq) + 2(pp|pq) + 2(pp|qq) - (pq|pq)]$$

$$= -0.382407 \text{ u. a.} \quad (\text{III.1.17d.})$$

$$\text{où } D = D_{pp} = D_{qq} = D_{pq} = D_{qp}$$

La matrice de Fock résultante s'écrira :

$$F = \begin{pmatrix} -0.382407 & -0.607972 \\ -0.607972 & -0.382407 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.18.})$$

6) Résolution de l'équation matricielle.

De manière générale, la résolution de l'équation matricielle de Roothaan, $FC = SC E$, nécessite tout d'abord l'orthogonalisation des fonctions de base. Pour ce faire, nous diagonalisons S par une matrice de transformation unitaire, U :

$$U^\dagger S U = W \quad (\text{III.1.19.})$$

où W est la matrice diagonale et :

$$U = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.20.})$$

θ a pour valeur , si les éléments diagonaux de S sont différents :

$$\theta = \frac{1}{2} \tan^{-1} \frac{2S_{12}}{S_{11} - S_{22}} \quad (\text{III.1.21.})$$

et, si les éléments diagonaux de S sont égaux :

$$\theta = \frac{\pi}{4} \frac{S_{12}}{|S_{12}|} \quad (\text{III.1.22.})$$

En ce qui nous concerne, S_{11} est égal à S_{22} et θ vaut donc $\pi/4$. La matrice de transformation, U , et sa transposée, U^\dagger , deviennent :

$$U = U^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.23.})$$

La matrice diagonale W est obtenue en introduisant les matrices U et U^\dagger dans la relation (III.1.19.):

$$W = \begin{pmatrix} 1.678040 & 0.000000 \\ 0.000000 & 0.321960 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.24.})$$

Ce qui donne pour $W^{-1/2}$:

$$W^{-1/2} = \begin{pmatrix} 0.771967 & 0.000000 \\ 0.000000 & 1.762378 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.25.})$$

Cette dernière nous permet de déterminer $S^{-1/2}$:

$$S^{-1/2} = U W^{-1/2} U^\dagger = \begin{pmatrix} 1.267173 & -0.495206 \\ -0.495206 & 1.267173 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.26.})$$

Calculons F' :

$$F' = S^{-1/2} F S^{-1/2} = \begin{pmatrix} 0.0552004 & -0.645400 \\ -0.645400 & 0.0552004 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.27.})$$

La diagonalisation de F' par une matrice de transformation C' permet d'obtenir la matrice E :

$$C' = C'^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.28.})$$

$$E = C'^\dagger F' C' = \begin{pmatrix} 0.700603 & 0.000000 \\ 0.000000 & -0.590200 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.29.})$$

Nous pouvons alors déterminer la matrice C , c'est-à-dire les coefficients LCAO, et la matrice densité :

$$C = S^{-1/2} C' = \begin{pmatrix} 1.246189 & 0.545863 \\ -1.246189 & 0.545863 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.30.})$$

$$D = \begin{pmatrix} 0.297967 & 0.297967 \\ 0.297967 & 0.297967 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.31.})$$

Nous obtenons donc les mêmes coefficients LCAO que ceux déterminés précédemment (Equation (III.1.15.)). Dans notre cas, une seule itération est suffisante puisque nous connaissons la matrice de Fock. Lors de l'étude de systèmes plus grands, plusieurs itérations sont nécessaires. Pour la première étape, une matrice d'essai est introduite à la place de F, puisque cette dernière n'est pas connue. Ce qui permet de déterminer un premier jeu de coefficients LCAO, de calculer F et de poursuivre le processus à partir de (III.1.27.), jusqu'à la convergence de la matrice densité vers une seuil fixé.

7) L'énergie du système.

L'énergie de Hartree du système vaut :

$$E = \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i = -1.18040 \text{ u.a.} \quad (\text{III.1.32.})$$

et l'énergie électronique :

$$\begin{aligned} E_{\text{elec}} &= \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_p^K \sum_q^K \sum_r^K \sum_s^K D_{pq} D_{rs} [2(pq|rs) - (pr|qs)] \\ &= -1.860448 \text{ u.a.} \end{aligned} \quad (\text{III.1.33.})$$

La répulsion nucléaire est estimée à :

$$E_{\text{rép}} = \frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} = 0.742942 \text{ u.a.} \quad (\text{III.1.34.})$$

Ce qui donne comme énergie totale du système :

$$E_{\text{Tot}} = E_{\text{elec}} + E_{\text{rép}} = -1.117506 \text{ u.a.} \quad (\text{III.1.35.})$$

Pour résoudre le calcul, nous avons utilisé les intégrales et les matrices évaluées entre orbitales atomiques, ω_p . Pour les calculs post HF, nous aurons besoin des intégrales calculées entre orbitales moléculaires. Puisque nous connaissons la relation liant les orbitales atomiques et moléculaires :

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_p^K c_{pi} \omega_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \quad (\text{III.1.36.})$$

La transformation des intégrales consiste en :

$$h_{ij} = (\phi_i | H | \phi_j) = \sum_p^K \sum_q^K c_{pi} c_{qj} H_{pq} \quad (\text{III.1.37.})$$

$$(\phi_i \phi_j | \phi_k \phi_l) = \sum_p^K \sum_q^K \sum_r^K \sum_s^K c_{pi} c_{qj} c_{rk} c_{sl} (pq|rs) \quad (\text{III.1.38.})$$

L'énergie électronique de l'état fondamental de la molécule de H_2 en base minimale s'exprime dès lors :

$$\begin{aligned} E_{\text{elec}} &= \langle \phi_1 | F | \phi_1 \rangle \\ &= 2 \langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle + \frac{1}{2} (2J_{11} - K_{11}) = 2h_{11} + J_{11} \end{aligned} \quad (\text{III.1.39.})$$

Les intégrales non nulles entre orbitales moléculaires pour la molécule de H_2 en base STO-3G sont données dans le tableau (III.1.3.). Elles seront utilisées ultérieurement pour les calculs post HF.

$$h_{11} = (\phi_1 | H | \phi_1) = (1 | H | 1) = -1.270249 \text{ u.a.}$$

$$h_{22} = (\phi_2 | H | \phi_2) = (2 | H | 2) = -0.456860 \text{ u.a.}$$

$$J_{11} = (\phi_1 \phi_1 | \phi_1 \phi_1) = (11 | 11) = 0.680050 \text{ u.a.}$$

$$J_{22} = (\phi_2 \phi_2 | \phi_2 \phi_2) = (22 | 22) = 0.702806 \text{ u.a.}$$

$$J_{12} = (\phi_1 \phi_1 | \phi_2 \phi_2) = (11 | 22) = 0.668568 \text{ u.a.}$$

$$K_{12} = (\phi_1 \phi_2 | \phi_2 \phi_1) = (12 | 21) = 0.179674 \text{ u.a.}$$

Tableau III.1.3. : Intégrales entre orbitales moléculaires pour la molécule de H_2 en base STO-3G.

III.1.B. Calcul DFT.

Illustrons la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité par un calcul sur la molécule d'hydrogène en base STO-3G dont la longueur de la liaison vaut 1.346 u.a.. Les matrices d'énergie cinétique, d'attraction nucléaire et de répulsion de Coulomb sont identiques à celles déterminées précédemment en méthode Hartree-Fock. Par contre l'évaluation de la matrice d'échange et de corrélation est différente.

1) La matrice d'échange-corrélation.

Le programme GAUSSIAN 94 [III.3.] estime l'énergie, E_{xc} , par intégration numérique. Plusieurs modèles de grilles ont été proposées. Frisch et al. utilisent celle de type SG-1 proposée par Gill et al. [III.4.] qui consiste à

diviser l'espace en un ensemble de points appartenant à des sphères centrées sur les atomes. Ce type de grille représente un compromis entre précision et coût de calcul. Ainsi, l'évaluation de l'énergie d'échange et de corrélation se fait par :

$$E_{xc} = \sum_{A=1}^M \sum_{n=1}^{Pts} w_{An} f(\mathbf{r}_{An}) \quad (\text{III.1.40.})$$

où les sommes sur A et n représentent respectivement une somme sur les atomes et sur le nombre de points (7000 points par défaut) associés à l'atome considéré. w_{An} est le poids accordé au point \mathbf{r}_{An} et $f(\mathbf{r}_{An})$ est la fonctionnelle d'échange et de corrélation.

Les énergies d'échange et de corrélation obtenues par cette technique d'intégration numérique pour les différentes fonctionnelles sont données pour H_2 en base STO-3G dans le tableau (III.1.4.).

Fonctionnelles	Energie (u.a.)
Slater	$E_x = -0.58678972$
$X\alpha$	$E_x = -0.61612921$
Becke	$E_x = -0.67859566$
Perdew-Zunger	$E_c = -0.096559022$
Lee-Yang-Parr	$E_c = -0.038481648$

Tableau III.1.4. : Energies d'échange ou de corrélation (en u.a.) pour H_2 en base STO-3G pour différentes fonctionnelles.

L'élément de la matrice d'échange et de corrélation est exprimé ainsi :

$$G_{pq}^{\alpha} = \int \left[\frac{\partial f}{\partial \rho_{\alpha}} \omega_p \omega_q + \left(2 \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} \nabla \rho_{\alpha} + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \nabla \rho_{\beta} \right) \nabla (\omega_p \omega_q) \right] d\mathbf{r} \quad (\text{III.1.41.})$$

Une matrice similaire existe pour β . Si le calcul est mené en approximation de la densité locale, l'équation (III.1.41.) se réduit au premier terme du second membre.

La matrice d'échange-corrélation vaut pour la fonctionnelle $X\alpha$:

$$G = \begin{pmatrix} -0.466822 & -0.314734 \\ -0.314734 & -0.466822 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.42.})$$

2) La matrice de densité.

Comme en méthode Hartree-Fock, les orbitales moléculaires liante et antiliante sont représentées par la combinaison :

$$\phi_1(\mathbf{r}) = c_1(\omega_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + \omega_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)) \quad (\text{III.1.43.})$$

$$\phi_2(\mathbf{r}) = c_2(\omega_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) - \omega_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)) \quad (\text{III.1.44.})$$

Les matrices C et D sont identiques à celles obtenues en théorie HF :

$$C = \begin{pmatrix} (2[1 + S_{12}])^{-1/2} & (2[1 - S_{12}])^{-1/2} \\ (2[1 + S_{12}])^{-1/2} & -(2[1 - S_{12}])^{-1/2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.545863 & 1.246189 \\ 0.545863 & -1.246189 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.45.})$$

$$D = \begin{pmatrix} [1 + S_{12}]^{-1} & [1 + S_{12}]^{-1} \\ [1 + S_{12}]^{-1} & [1 + S_{12}]^{-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.297967 & 0.297967 \\ 0.297967 & 0.297967 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.46.})$$

3) La matrice de Fock.

Nous obtenons donc les éléments de la matrice de Fock définis dans l'équation (II.11.3b) :

$$\begin{aligned} F_{pp} &= H_{pp} + 2D[(pp|pp) + (pp|pq) + (pp|qp) + (pp|qq)] + G_{pp} \\ &= -0.249728 \text{ u. a.} \end{aligned} \quad (\text{III.1.47a.})$$

$$\begin{aligned} F_{pq} &= H_{pq} + 2D[(pq|pp) + (pq|pq) + (pq|qp) + (pq|qq)] + G_{pq} \\ &= -0.381055 \text{ u. a.} \end{aligned} \quad (\text{III.1.47b.})$$

$$\begin{aligned} F_{qp} &= H_{qp} + 2D[(qp|pp) + (qp|pq) + (qp|qp) + (qp|qq)] + G_{qp} \\ &= -0.381055 \text{ u. a.} \end{aligned} \quad (\text{III.1.47c.})$$

$$\begin{aligned} F_{qq} &= H_{qq} + 2D[(qq|pp) + (qq|pq) + (qq|qp) + (qq|qq)] + G_{qq} \\ &= -0.249728 \text{ u. a.} \end{aligned} \quad (\text{III.1.47d.})$$

$$\text{où } D = D_{pp} = D_{qq} = D_{pq} = D_{qp}$$

La matrice de Fock résultante s'écrit :

$$F = \begin{pmatrix} -0.249728 & -0.381055 \\ -0.381055 & -0.249728 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.48.})$$

4) Résolution de l'équation matricielle.

Les matrices de transformation U et U^\dagger (Eq. (III.1.23.)), la matrice diagonale résultante W (Eq. (III.1.24.)), ainsi que $W^{-1/2}$ (Eq. (III.1.25.)) et $S^{-1/2}$ (Eq. (III.1.26.)) sont identiques à celle obtenues en méthode Hartree-Fock. Calculons F' et diagonalisons-la pour obtenir E :

$$F' = S^{-1/2} F S^{-1/2} = \begin{pmatrix} 0.0159974 & -0.391901 \\ -0.391901 & 0.0159974 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.49.})$$

$$C' = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.50.})$$

$$E = C'^\dagger F' C' = \begin{pmatrix} 0.40790 & 0.00000 \\ 0.00000 & -0.37590 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.51.})$$

Nous pouvons déterminer les matrices C et D :

$$C = S^{-1/2} C' = \begin{pmatrix} 1.246189 & -0.545863 \\ -1.246189 & -0.545863 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.52.})$$

$$D = \begin{pmatrix} 0.297967 & 0.297967 \\ 0.297967 & 0.297967 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.53.})$$

Ici encore, une seule itération est suffisante puisque nous connaissons la matrice de Fock.

5) L'énergie de système.

L'énergie électronique du système vaut :

$$E_{\text{élec}} = \sum_p \sum_q D_{pq} H_{pq} + \frac{1}{2} \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s 2D_{pq} D_{rs} (pq|rs) + E_{\text{xc}} \quad (\text{III.1.54.})$$

$$= -1.893088 \text{ u.a.}$$

L'énergie totale du système est de :

$$E_{\text{Tot}} = E_{\text{élec}} + E_{\text{rép}} = -1.150146 \text{ u.a.} \quad (\text{III.1.55.})$$

6) La cohérence en taille.

Si nous considérons un système composé de N molécules d'hydrogène sans interaction, l'énergie totale vaudra :

$$E_{\text{elec}}(N) = \sum_I \sum_p \sum_q D_{pq} H_{pq} + \frac{1}{2} \sum_I \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s 2D_{pq} D_{rs} (pq|rs) + \sum_I \sum_A \sum_n w_{An} f(\mathbf{r}_{An})$$

$$= N(-1.150146) \text{ u.a.}$$

(III.1.56.)

où I désigne les molécules.

La méthode est cohérente en taille puisque l'énergie électronique de N molécules vaut N fois l'énergie d'une seule molécule. Les valeurs pour les énergies d'échange et de corrélation pour N molécules d'hydrogène sans interaction en base STO-3G sont données dans les tableaux (III.1.5.) et (II.1.6.) pour différentes fonctionnelles.

N	$E(X\alpha)$	$E(X\alpha)/N$	$E(\text{Becke})$	$E(\text{Becke})/N$
1	-0.61612921	-0.61612921	-0.67859566	-0.67859566
2	-1.2322584	-0.61612921	-1.3571913	-0.67859566
10	-6.1612921	-0.61612921	-6.7859566	-0.67859566
100	-61.612921	-0.61612921	-67.859566	-0.67859566

Tableau III.1.5. : Energie d'échange (en u.a.) déterminée par les fonctionnelles de $X\alpha$ ou de Becke pour un système constitué de N molécules de H_2 .

N	$E(\text{PL})$	$E(\text{PL})/N$	$E(\text{LYP})$	$E(\text{LYP})/N$
1	-0.09655902	-0.09655902	-0.038481648	-0.038481648
2	-0.19311804	-0.09655902	0.076963296	-0.038481648
10	-0.9655902	-0.09655902	-0.38481648	-0.038481648
100	-9.655902	-0.09655902	-3.8481648	-0.038481648

Tableau III.1.6. : Energie de corrélation (en u.a.) déterminée par les fonctionnelles de PZ (Perdew et Zunger) ou de LYP (Lee-Yang-Parr) pour un système constitué de N molécules de H_2 .

III.1.C. Calcul VEH.

On peut aussi calculer l'énergie totale de l'état fondamental de la molécule d'hydrogène en base STO-3G par la méthode du Hamiltonien Effectif de Valence (VEH). Nous avons choisi des paramètres de qualité simple zêta [III.5.] pour représenter les potentiels effectifs atomiques. Comme précédemment, la longueur de liaison est fixée à 1.346 u.a..

La matrice d'énergie cinétique est identique à celle issue des méthodes Hartree-Fock et de la fonctionnelle de la densité puisque nous utilisons la même base, STO-3G et la même longueur de liaison.

1) La matrice des potentiels effectifs atomiques.

L'évaluation l'élément pq de la matrice représentant l'énergie d'interaction entre le potentiel effectif de l'atome 1 et les électrons de valence consiste en :

$$\begin{aligned}
 V_{pq}^1 &= C^1 \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \omega_p(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A) \theta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) \cdot \theta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1) \omega_q(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_B) \\
 &= C^1 \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \sum_{i=1}^3 A_i g(\alpha_i; \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A) g(\alpha; \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) \\
 &\quad \cdot \sum_{j=1}^3 A_j g(\alpha_j; \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_B) g(\alpha; \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1) \\
 &= C^1 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 A_i A_j \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 g(\alpha_i; \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A) g(\alpha; \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) \\
 &\quad \cdot g(\alpha_j; \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_B) g(\alpha; \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1)
 \end{aligned} \tag{III.1.57}$$

où l'exposant, α , et le coefficient, C^1 , du potentiel simple zêta isotropique de l'atome d'hydrogène valent respectivement 1.40 et -1.30 [III.5.].

Pour θ centré sur l'atome 1, il y a trois valeurs différentes de V_{pq}^1 à calculer. La première lorsque $p = q$ et ω_p est centrée sur l'atome 1 (V_{pp}^1); la seconde où ω_p et ω_q ne sont pas centrées sur le même atome ($V_{pq}^1 = V_{qp}^1$) et enfin la dernière où $p = q$ et ω_q est centrée sur l'atome 2 (V_{qq}^1). Il existe une matrice similaire centrée sur l'atome 2, V^2 . La matrice totale V consiste en la somme de $V^1 + V^2$:

$$V = V^1 + V^2 = \begin{pmatrix} -1.098805 & -0.868410 \\ -0.868410 & -1.098805 \end{pmatrix} \tag{III.1.58.}$$

2) La matrice de Fock.

La matrice de Fock résultante s'écrit comme la somme de la matrice cinétique et de la matrice des potentiels effectifs atomiques :

$$F = T + V = \begin{pmatrix} -0.338772 & -0.614569 \\ -0.614569 & -0.338772 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.59.})$$

3) Résolution de l'équation matricielle.

Par l'approche en hamiltonien effectif de valence, nous connaissons toujours la matrice de Fock. La méthode VEH ne passe donc pas par la résolution d'un champ autocohérent.

Les matrices de transformation U et U^\dagger (Eq. (III.1.23.)), la matrice diagonale résultante W (Eq. (III.1.24.)), ainsi que $W^{-1/2}$ (Eq. (III.1.25.)) et $S^{-1/2}$ (Eq. (III.1.26.)) sont identiques à celle obtenues par les méthodes Hartree-Fock et de la fonctionnelle de la densité. Calculons F' et diagonalisons-la pour obtenir E :

$$F' = S^{-1/2} F S^{-1/2} = \begin{pmatrix} 0.144246 & -0.712374 \\ -0.712374 & 0.144246 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.60.})$$

$$C' = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.61.})$$

$$E = C'^\dagger F' C' = \begin{pmatrix} 0.856620 & 0.000000 \\ 0.000000 & -0.568127 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.62.})$$

Nous pouvons déterminer la matrice des coefficients LCAO et la matrice densité :

$$C = S^{-1/2} C' = \begin{pmatrix} 1.246189 & -0.545863 \\ -1.246189 & -0.545863 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.63.})$$

$$D = \begin{pmatrix} 0.297967 & 0.297967 \\ 0.297967 & 0.297967 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.64.})$$

4) L'énergie du système.

L'énergie totale du système vaut :

$$\begin{aligned} E_{\text{Tot}} &= \sum_p \sum_q D_{pq} F_{pq} \\ &= -0.568128 \text{ u.a.} \end{aligned} \quad (\text{III.1.65.})$$

5) La cohérence en taille.

La méthode est dite cohérente en taille car l'énergie totale de N molécules vaut N fois l'énergie d'une seule molécule. Pour un système composé de N molécules d'hydrogène sans interaction, l'énergie totale vaudra :

$$\begin{aligned} E_{\text{élec}}(N) &= \sum_I \sum_p \sum_q D_{pq} F_{pq} \\ &= N(-0.568128) \text{ u.a.} \end{aligned} \quad (\text{III.1.66.})$$

où I désigne les molécules.

III.2. Les méthodes post Hartree-Fock.

Dans le chapitre précédent, nous avons dit que la méthode CI complète est cohérente en taille. Par contre les approximations CID et CISD ne le sont plus. Les formalismes CC et MP restent cohérents en taille quel que soit leur niveau d'approximation. Nous illustrerons ce fait par l'étude du dimère de H_2 en base minimale. Fixons tout d'abord les notations que nous utiliserons. La molécule d'hydrogène en base minimale (STO-3G) possède seulement deux orbitales moléculaires, ϕ_1 et ϕ_2 , ou quatre spin orbitales ($\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4$). Le déterminant représentant l'état fondamental de Hartree-Fock s'écrit :

$$|\psi_0\rangle = |\phi_1\bar{\phi}_1\rangle = |1\bar{1}\rangle \quad (\text{III.2.1.})$$

Il existe 5 autres déterminants possibles. Ils sont tous illustrés dans la figure (III.2.1.).

$ \psi_0\rangle$	$ \psi_1^2\rangle$	$ \psi_1^2\rangle$	$ \psi_1^2\rangle$	$ \psi_1^2\rangle$	$ \psi_{1\bar{1}}^{22}\rangle$
$ 1\bar{1}\rangle$	$ 1\bar{2}\rangle$	$ 12\rangle$	$ 2\bar{1}\rangle$	$ \bar{2}\bar{1}\rangle$	$ 2\bar{2}\rangle$

Figure III.2.1. : Configurations possibles pour la molécule de H_2 en base minimale.

A partir de ces déterminants, la fonction d'onde CI complète s'écrit comme :

$$|\Phi_0\rangle = |\psi_0\rangle + c_1^2|2\bar{1}\rangle + c_{\bar{1}}^2|1\bar{2}\rangle + c_{\bar{1}}^2|12\rangle + c_1^2|\bar{2}\bar{1}\rangle + c_{1\bar{1}}^{22}|2\bar{2}\rangle \quad (\text{III.2.2.})$$

Puisque l'état fondamental a deux électrons dans une orbitale de symétrie 'gerade' (g) c'est-à-dire symétrique par rapport à l'inversion, il est donc de symétrie g. Seules les configurations de cette même symétrie doivent être incluses dans l'expression de la fonction d'onde. L'état

doublement excité a deux électrons dans l'orbitale 'ungerade' (u) et est donc de symétrie g . Par contre, les déterminants simplement excités possédant un électron dans chacune des orbitales sont de symétrie u . Dans notre cas, la fonction d'onde se réduit donc à :

$$\begin{aligned} |\Phi_0\rangle &= |\Psi_0\rangle + c_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} |2\bar{2}\rangle \\ &= |1\bar{1}\rangle + c_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} |2\bar{2}\rangle \end{aligned} \quad (\text{III.2.3.})$$

Rappelons qu'avec la méthode Hartree-Fock, nous avons obtenu les relations suivantes :

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = E_0 = 2h_{11} + J_{11} \quad (\text{III.2.4a.})$$

$$\langle \Psi_D | H | \Psi_D \rangle = 2h_{22} + J_{22} \quad (\text{III.2.4b.})$$

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_D \rangle = K_{12} \quad (\text{III.2.4c.})$$

D'autre part, considérons deux molécules de H_2 situées à une distance infinie l'une de l'autre. De nouveau, nous ne considérerons pas les états de simple excitation pour les raisons de symétrie exposées précédemment. Concernant les excitations doubles, seules deux contributions, D_1 et D_2 données dans la figure (III.2.2.), sont à prendre en considération puisque les autres font apparaître des intégrales entre la molécule 1 et la molécule 2 qui sont nulles vu la grande distance qui les sépare.









Molécules	1	2
EF	$\text{--- } 2_1$  1_1 $ \psi_0\rangle = 1_1 \bar{1}_1 1_2 \bar{1}_2\rangle = \psi_{\text{EF}}\rangle$	2_2--- 1_2 
D ₁	 2_1 $\text{--- } 1_1$ $ \psi_{1_1 \bar{1}_1}^{2_1 \bar{2}_1}\rangle = 2_1 \bar{2}_1 1_2 \bar{1}_2\rangle = \psi_{\text{D1}}\rangle$	2_2--- 1_2 
D ₂	$\text{--- } 2_1$  1_1 $ \psi_{1_2 \bar{1}_2}^{2_2 \bar{2}_2}\rangle = 1_1 \bar{1}_1 2_2 \bar{2}_2\rangle = \psi_{\text{D2}}\rangle$	2_2  1_2---
Q	 2_1 $\text{--- } 1_1$ $ \psi_{1_1 \bar{1}_1 1_2 \bar{1}_2}^{2_1 \bar{2}_1 2_2 \bar{2}_2}\rangle = 2_1 \bar{2}_1 2_2 \bar{2}_2\rangle = \psi_{\text{Q}}\rangle$	2_2  1_2---

Figure III.2.2. : Etat fondamental (EF), états doublement excités (D) et quadruplement excités (Q) pour le dimère de H₂ en base minimale.

III.2.A. La méthode d'interaction de configuration complète.

Nous allons déterminer l'énergie de corrélation de H_2 en méthode CI complète afin de pouvoir la comparer aux autres méthodes. En substituant la fonction d'onde (Eq. (III.2.3.)) dans l'équation (II.8.5.), nous avons :

$$(H - E_0)[|1\bar{1}\rangle + c_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}|2\bar{2}\rangle] = E_{\text{corr}}[|1\bar{1}\rangle + c_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}|2\bar{2}\rangle] \quad (\text{III.2.5.})$$

Et en multipliant l'équation précédente par $\langle 1\bar{1}|$, nous obtenons :

$$\langle 1\bar{1}|(H - E_0)[|1\bar{1}\rangle + c_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}|2\bar{2}\rangle] = E_{\text{corr}}[\langle 1\bar{1}|1\bar{1}\rangle + c_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\langle 1\bar{1}|2\bar{2}\rangle] \quad (\text{III.2.6a.})$$

$$0 + c_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\langle 1\bar{1}|(H - E_0)|2\bar{2}\rangle = E_{\text{corr}} \quad (\text{III.2.6b.})$$

$$c_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}K_{12} = E_{\text{corr}}$$

De manière similaire, en multipliant l'équation (III.2.5.) par $\langle 2\bar{2}|$, cela donne :

$$\langle 2\bar{2}|H|1\bar{1}\rangle + c_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\langle 2\bar{2}|H - E_0|2\bar{2}\rangle = c_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}E_{\text{corr}} \quad (\text{III.2.7.})$$

Définissons Δ tel que :

$$2\Delta = \langle 2\bar{2}|H - E_0|2\bar{2}\rangle \quad (\text{III.2.8.})$$

$$= 2h_{22} + J_{22} - 2h_{11} - J_{11}$$

L'équation (III.2.7.) se réécrit comme :

$$K_{12} + 2c_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\Delta = c_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}E_{\text{corr}} \quad (\text{III.2.9.})$$

Les équations (III.2.6b.) et (III.2.9.) se combinent pour donner l'équation matricielle :

$$\begin{pmatrix} 0 & K_{12} \\ K_{12} & \langle 2\bar{2}|H - E_0|2\bar{2}\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} \end{pmatrix} = E_{\text{corr}} \begin{pmatrix} 1 \\ c_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} \end{pmatrix} \quad (\text{III.2.10a.})$$

ou encore

$$\begin{pmatrix} -E_{\text{corr}} & K_{12} \\ K_{12} & 2\Delta - E_{\text{corr}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{III.2.10b.})$$

L'énergie de corrélation vaut donc :

$$-E_{\text{corr}}(2\Delta - E_{\text{corr}}) - K_{12}^2 = 0 \quad (\text{III.2.11a.})$$

$$E_{\text{corr}} = \Delta - \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2} \quad (\text{III.2.11b.})$$

L'énergie de l'état fondamental de H_2 en base minimale en méthode CI complète vaut :

$$\varepsilon_0 = E_0 + E_{\text{corr}} = 2h_{11} + J_{11} + \Delta - \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2} \quad (\text{III.2.12.})$$

III.2.B. La méthode d'interaction de configuration en doubles excitations.

Considérons deux molécules de H_2 qui n'interagissent pas entre elles. Logiquement, l'énergie de ce dimère sera donc égal à deux fois l'énergie d'une seule molécule. Cela se vérifiera en théorie Hartree-Fock et en méthode CI complète. Si du moins, nous ne restreignons pas cette dernière aux excitations doubles.

En effet, si nous ne considérons que les doubles excitations, nous excluons que les deux molécules du dimère soient excitées simultanément. Il s'agirait d'une quadruple excitation (Q dans la figure (III.2.2.)). Il existe deux contributions doublement excitées qui interviennent dans la fonction d'onde de DCI :

$$\begin{aligned} |\Phi_0\rangle &= |\psi_0\rangle + c_1 |\psi_{1_1 \bar{1}_1}^{2_1 \bar{2}_1}\rangle + c_2 |\psi_{1_2 \bar{1}_2}^{2_2 \bar{2}_2}\rangle \\ &= |1_1 \bar{1}_1 1_2 \bar{1}_2\rangle + c_1 |2_1 \bar{2}_1 1_2 \bar{1}_2\rangle + c_2 |1_1 \bar{1}_1 2_2 \bar{2}_2\rangle \\ &= |\psi_0\rangle + \sum_I^2 c_I |\psi_{1_I \bar{1}_I}^{2_I \bar{2}_I}\rangle \end{aligned} \quad (\text{III.2.13.})$$

où I désigne la molécule considérée.

En substituant l'équation précédente dans l'équation (II.8.5.), nous avons :

$$(H - E_0) \left[|\psi_0\rangle + \sum_I^2 c_I |\psi_{1_I \bar{1}_I}^{2_I \bar{2}_I}\rangle \right] = E_{\text{corr},2} \left[|\psi_0\rangle + \sum_I^2 c_I |\psi_{1_I \bar{1}_I}^{2_I \bar{2}_I}\rangle \right] \quad (\text{III.2.14.})$$

en multipliant par $\langle \psi_0 |$, $\langle \psi_{1_I \bar{1}_I}^{2_I \bar{2}_I} |$ et $\langle \psi_{1_2 \bar{1}_2}^{2_2 \bar{2}_2} |$, nous obtenons l'équation matricielle :

$$\begin{pmatrix} 0 & K_{12} & K_{12} \\ K_{12} & 2\Delta & 0 \\ K_{12} & 0 & 2\Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E_{\text{corr},2}(\text{DCI}) \begin{pmatrix} 1 \\ c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (\text{III.2.15.})$$

Ainsi les trois équations obtenues sont :

$$K_{12}(c_1 + c_2) = E_{\text{corr},2}(\text{DCI}) \quad (\text{III.2.16a.})$$

$$K_{12} + 2\Delta c_1 = E_{\text{corr},2}(\text{DCI}) c_1 \quad (\text{III.2.16b.})$$

$$K_{12} + 2\Delta c_2 = E_{\text{corr},2}(\text{DCI}) c_2 \quad (\text{III.2.16c.})$$

Sachant que c_1 et c_2 sont identiques puisque le système est symétrique, par les équations (III.2.16b.) et (III.2.16c.), nous savons que :

$$c_1 = c_2 = \frac{K_{12}}{E_{\text{corr},2}(\text{DCI}) - 2\Delta} \quad (\text{III.2.17.})$$

L'énergie de corrélation en méthode DCI pour un système de deux molécules d'hydrogène est obtenue en substituant (III.2.17.) dans (III.2.16a.),

$$E_{\text{corr},2}(\text{DCI}) = \Delta - \sqrt{\Delta^2 + 2K_{12}^2} \quad (\text{III.2.18.})$$

Or l'énergie de corrélation pour le monomère vaut :

$$E_{\text{corr},1}(\text{DCI}) = \Delta - \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2}$$

ce qui est différent de $E_{\text{corr},2}(\text{DCI})/2$. La méthode DCI n'est donc pas consistante en taille puisque l'énergie de deux molécules sans interaction ne correspond pas à deux fois l'énergie de l'une d'elle.

De manière similaire, une chaîne de N molécules de H_2 sans interaction donne l'équation matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} 0 & K_{12} & K_{12} & \dots & K_{12} \\ K_{12} & 2\Delta & 0 & \dots & 0 \\ K_{12} & 0 & 2\Delta & 0 & \vdots \\ \vdots & \vdots & 0 & \ddots & \vdots \\ K_{12} & 0 & \dots & \dots & 2\Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = E_{\text{corr},N}(\text{DCI}) \begin{pmatrix} 1 \\ c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} \quad (\text{III.2.19.})$$

Nous obtenons donc pour c_i

$$c_i = \frac{K_{12}}{E_{\text{corr},N}(\text{DCI}) - 2\Delta} \quad (\text{III.2.20.})$$

L'énergie de corrélation sera égale à :

$$E_{\text{corr},N}(\text{DCI}) = \Delta - \sqrt{\Delta^2 + NK_{12}^2} \quad (\text{III.2.21.})$$

Pour N tendant vers l'infini, l'énergie de corrélation vaudra :

$$E_{\text{corr},N}(\text{DCI}) = N^{1/2} K_{12} \quad (\text{III.2.22a.})$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{E_{\text{corr},N}(\text{DCI})}{N} \right) = 0 \quad (\text{III.2.22b.})$$

Nous voyons par cet exemple simple que seule la méthode CI complète est cohérente en taille.

III.2.C. La technique "Coupled Cluster".

Si nous appliquons la méthode CCD au dimère de H_2 sans interaction en base minimale, nous obtenons comme fonction d'onde :

$$\begin{aligned} |\Phi_0\rangle &= \exp(T_2)|\psi_0\rangle \\ &= \left(1 + T_2 + \frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{6}T_2^3 + \dots \right) |\psi_0\rangle \\ &= |\psi_0\rangle + \sum_{I=1}^2 c_{1_i \bar{1}_i}^{2_i \bar{2}_i} |\psi_{1_i \bar{1}_i}^{2_i \bar{2}_i}\rangle + \frac{1}{2} \sum_{J=1}^2 \sum_{I \neq J}^2 c_{1_i \bar{1}_i}^{2_i \bar{2}_i} c_{1_j \bar{1}_j}^{2_j \bar{2}_j} |\psi_{1_i \bar{1}_i 1_j \bar{1}_j}^{2_i \bar{2}_i 2_j \bar{2}_j}\rangle \end{aligned} \quad (\text{III.2.23.})$$

Pour ce système les deux paires électroniques sont indépendantes et le coefficient de la quadruple excitation (c_{12}) est exactement égal au produit des coefficients de la double ($c_1 c_2$). En substituant l'équation précédente dans l'équation (II.8.5.) et en multipliant par $\langle \psi_0 |$, $\langle \psi_{1_i \bar{1}_i}^{2_i \bar{2}_i} |$, $\langle \psi_{1_j \bar{1}_j}^{2_j \bar{2}_j} |$ et $\langle \psi_{1_i \bar{1}_i 1_j \bar{1}_j}^{2_i \bar{2}_i 2_j \bar{2}_j} |$, nous obtenons l'équation matricielle :

$$\begin{pmatrix} 0 & K_{12} & K_{12} & 0 \\ K_{12} & 2\Delta & 0 & K_{12} \\ K_{12} & 0 & 2\Delta & K_{12} \\ 0 & K_{12} & K_{12} & 4\Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_1 \\ c_2 \\ c_{12} \end{pmatrix} = E_{\text{corr},2}(\text{CCD}) \begin{pmatrix} 1 \\ c_1 \\ c_2 \\ c_{12} \end{pmatrix} \quad (\text{III.2.24.})$$

Comme c_1 et c_2 sont identiques, les équations obtenues sont :

$$2cK_{12} = E_{\text{corr},2}(\text{CCD}) \quad (\text{III.2.25a.})$$

$$K_{12} + 2\Delta c + K_{12}c^2 = E_{\text{corr},2}(\text{CCD})c \quad (\text{III.2.25b.})$$

$$K_{12} + 2\Delta c + K_{12}c^2 = E_{\text{corr},2}(\text{CCD})c \quad (\text{III.2.25c.})$$

$$2cK_{12} + 4\Delta c^2 = E_{\text{corr},2}(\text{CCD})c^2 \quad (\text{III.2.25d.})$$

En remplaçant $E_{\text{corr},2}(\text{CCD})$ de l'équation (III.2.25a.) dans l'équation (III.2.25b.), nous obtenons :

$$K_{12} + 2\Delta c - c^2 K_{12} = 0 \quad (\text{III.2.26.})$$

qui nous permet de déterminer la valeur de c ;

$$c = \frac{\Delta - \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2}}{K_{12}} \quad (\text{III.2.27.})$$

Si nous insérons cette dernière équation dans l'équation (III.2.25a.), cela donne la valeur de l'énergie de corrélation en méthode CCD :

$$E_{\text{corr},2}(\text{CCD}) = 2\left(\Delta - \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2}\right) \quad (\text{III.2.28.})$$

Si nous appliquons le même raisonnement au polymère de N molécules d'hydrogène indépendantes, l'énergie de corrélation sera :

$$E_{\text{corr},N}(\text{CCD}) = NcK_{12} = N\left(\Delta - \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2}\right) \quad (\text{III.2.29.})$$

La méthode CCD est cohérente en taille puisque l'énergie de corrélation est proportionnelle au nombre de molécules de H_2 .

III.2.D. La théorie Møller-Plesset.

Dans la théorie Møller-Plesset, l'énergie de corrélation correspond à une série de Taylor des intégrales à deux électrons telles que :

$$E_{\text{corr}}(\text{MP}) = E_0^{(2)} + E_0^{(3)} + \dots \quad (\text{III.2.30.})$$

Nous effectuerons nos calculs en nous limitant au terme $E_0^{(2)}$ donné dans le chapitre précédent par l'équation (II.8.50.). Pour une molécule d'hydrogène représentée en base minimale ce terme vaut :

$$E_0^{(2)}(\text{MP2}) = \frac{\left|\langle 1_1 \bar{1}_1 \| 2_1 \bar{2}_1 \rangle\right|^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_2} = \frac{K_{12}^2}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \quad (\text{III.2.31.})$$

De la même manière pour un système de N molécules d'hydrogène indépendantes, la fonction d'onde de l'état fondamental en méthode Hartree-Fock s'écrira :

$$|\psi_0\rangle = |1_1 \bar{1}_1 1_2 \bar{1}_2 \dots 1_N \bar{1}_N\rangle \quad (\text{III.2.32.})$$

L'énergie de Hartree-Fock donnée dans l'équation (II.8.45) vaut pour ce système :

$$\begin{aligned} E_0 &= 2 \sum_{I=1}^N \varepsilon_I - \sum_{I=1}^N \langle 1_I \bar{1}_I | 1_I \bar{1}_I \rangle \\ &= 2N\varepsilon_1 - NJ_{11} \end{aligned} \quad (\text{III.2.33.})$$

Ainsi l'énergie du système vaut N fois l'énergie d'une seule molécule.

L'expression de l'énergie au second ordre donnée dans l'équation (II.8.50.) vaut, dans le cas de la supermolécule :

$$E_0^{(2)}(\text{MP2}) = \sum_{I=1}^N \frac{\left| \langle 1_I \bar{1}_I | 2_I \bar{2}_I \rangle \right|^2}{\varepsilon_{1(I)} + \varepsilon_{1(I)} - \varepsilon_{2(I)} - \varepsilon_{2(I)}} = N \frac{K_{12}^2}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \quad (\text{III.2.34.})$$

Dans la méthode MP2, l'énergie de corrélation est cohérente en taille.

III.2.E. Exemples numériques.

Illustrons par quelques exemples numériques, à partir des formules obtenues précédemment, l'énergie de corrélation de plusieurs molécules d'hydrogène sans interaction représentées en base minimale. Nous fixons la longueur de la liaison à 1.346 u.a., les énergies de corrélation sont données dans le tableau (III.2.3.). Les valeurs numériques nécessaires à ces calculs sont données dans le tableau (III.1.3.) et dans les relations (III.1.29.) et (III.2.8.).

N	E(CI complète)	E(DCI)	E(DCI)/N	E(DCI)/N en %
1	-0.01933878	-0.01933878	-0.01933878	100.00
2	-0.03867756	-0.03824443	-0.01912221	98.880
10	-0.1933878	-0.1767258	-0.01767258	91.384
100	-1.933878	-1.152097	-0.01152097	59.574

N	E(CCD)	E(CCD)/N	E(MP2)	E(MP2)/N
1	-0.01933878	-0.01933878	-0.01250491	-0.01250491
2	-0.03867756	-0.01933878	-0.02500982	-0.01250491
10	-0.1933878	-0.01933878	-0.1250491	-0.01250491
100	-1.933878	-0.01933878	-1.250491	-0.01250491

Tableau III.2.3. : Energie de corrélation (en u.a.) déterminée par différentes méthodes pour un système constitué par N molécules de H₂ calculé pour une longueur de liaison de 1.346 u.a. en base STO-3G. E(DCI)/N en % représente le pourcentage de l'énergie de corrélation par molécule en méthode DCI par rapport à CI complète.

Nous voyons clairement que l'énergie de corrélation déterminée en DCI se détériore au fur et à mesure que le nombre de molécules d'hydrogène considérées augmente. Lorsque le système est constitué de 100 molécules, l'énergie de corrélation par molécule n'est plus que de 59 % relativement à l'énergie de corrélation d'une seule molécule déterminée par la même méthode, DCI. Ceci est catastrophique pour l'étude de grands systèmes. La valeur de l'énergie de corrélation de H_2 en méthode CCD est identique à l'énergie CI complète puisque l'approximation ne tenant compte que des doubles excitations et leurs combinaisons permet de considérer toutes les excitations du système composés de N molécules de H_2 . L'énergie de corrélation estimée en méthode MP2 représente 65 % de celle estimée en CI complète et est cohérente en taille.

IV. MÉTHODOLOGIE DE LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE.

Les simulations en dynamique moléculaire génèrent des trajectoires dans l'espace réel en traitant les noyaux de manière classique et en intégrant numériquement les équations de mouvement selon les lois de Newton. Les forces agissant sur le système sont dérivées d'une fonction énergie potentielle qui se doit d'être une bonne approximation de la véritable énergie potentielle du système. Souvent en dynamique moléculaire, ces fonctions qui représentent la surface d'énergie potentielle sont paramétrisées à partir de données expérimentales. Les interactions entre particules, bien qu'essentiellement d'origine multi-corps, sont la plupart du temps représentées par un modèle limitatif d'interactions par paire.

Dans notre travail, nous n'avons pas utilisé ce type de modèle d'interactions par paire, mais un potentiel de type *ab initio*. Dans ce cas, la dynamique est souvent appelée, par abus de langage, dynamique moléculaire *ab initio* - AIMD (*ab initio* Molecular Dynamics). Nous n'avons donc recours à aucune fonction mimant la surface d'énergie potentielle. Pour le calcul de l'ensemble de la trajectoire, l'énergie et les forces sont calculées directement à partir de la mécanique quantique.

Nous allons présenter deux types de AIMD. La première est appelée la dynamique moléculaire de Car-Parrinello (DM-CP), du nom des pionniers de cette méthode. Ils ont eu l'idée ingénieuse de décrire les fonctions d'onde électroniques comme des degrés de liberté classiques, auxquels ils appliquent donc les lois de la physique classique. D'autre part, nous présenterons la dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer (DM-BO) qui consiste à calculer à chaque itération la fonction d'onde électronique correspondant à la nouvelle géométrie. Elle est ainsi nommée puisque le système reste assurément sur la trajectoire de Born-Oppenheimer.

Dans ce chapitre, nous rappellerons tout d'abord le Lagrangien classique ainsi que le calcul des trajectoires. Nous présenterons ensuite les dynamiques moléculaires de CP et de BO. Finalement, nous introduirons la manière dont les fréquences de vibrations ont été déterminées dans ce travail, par calcul statique et dynamique.

IV.1. Le Lagrangien classique [IV.1.].

Dans ce paragraphe, nous présentons la technique utilisée pour résoudre les équations de mouvement classique d'un système de N particules en interaction.

Le Lagrangien classique, \mathcal{L} , est défini comme la différence entre les énergies cinétique et potentielle des particules :

$$\mathcal{L} = T - E \quad (\text{IV.1.1.})$$

En coordonnées cartésiennes, l'énergie cinétique de la particule A vaut :

$$T_A = \frac{1}{2} M_A \dot{\mathbf{R}}_A^2 \quad (\text{IV.1.2.})$$

Le point signifie la dérivée par rapport au temps, c'est-à-dire que $\dot{\mathbf{R}}_A$ est le vecteur représentant la vitesse associée à la particule A. L'énergie potentielle est fonction de la position des N particules $E = f(\{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N\})$.

La mécanique classique dicte que :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_A} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}_A} = 0 \quad (\text{IV.1.3.})$$

Par les lois de Newton dans le cas de la conservation de l'énergie mécanique, les forces agissant sur la particule A correspondent à :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_A &= \frac{d}{dt} \nabla_{\dot{\mathbf{R}}_A} \mathcal{L} = \frac{d}{dt} \nabla_{\dot{\mathbf{R}}_A} T = M_A \ddot{\mathbf{R}}_A \\ \mathbf{F}_A &= \nabla_{\mathbf{R}_A} \mathcal{L} = -\nabla_{\mathbf{R}_A} E = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_A} \end{aligned} \quad (\text{IV.1.4.})$$

La simulation dynamique requiert le calcul du gradient de l'énergie potentielle, qui dès lors doit être une fonction différentiable par rapport aux coordonnées nucléaires. L'intégration de l'équation (IV.1.3.) est réalisée tous les Δt , un intervalle de temps choisi de manière adéquate. Ce Δt dépend de la méthode d'intégration ainsi que du système étudié. Nous examinerons le choix de l'intervalle de temps dans le chapitre suivant.

Il est important de remarquer que les équations de mouvements sont déterministes, c'est-à-dire que lorsque les coordonnées et les vitesses

sont connues, les coordonnées et les vitesses à un temps futur peuvent être déterminées de manière univoque.

IV.2. Le calcul des trajectoires [IV.2.-IV.3.].

Considérons une particule A en position $\mathbf{R}_A(t)$ à l'instant t et se déplaçant durant un intervalle de temps Δt et exprimons la nouvelle position en terme d'une série de Taylor tronquée au second ordre :

$$\mathbf{R}_A(t + \Delta t) = \mathbf{R}_A(t) + \Delta t \dot{\mathbf{R}}_A(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \ddot{\mathbf{R}}_A(t) + O(\Delta t^3) \quad (\text{IV.2.1.})$$

de la même manière, au temps $(t - \Delta t)$:

$$\mathbf{R}_A(t - \Delta t) = \mathbf{R}_A(t) - \Delta t \dot{\mathbf{R}}_A(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \ddot{\mathbf{R}}_A(t) - O(\Delta t^3) \quad (\text{IV.2.2.})$$

En additionnant les deux équations (IV.2.1.) et (IV.2.2.) et en exprimant la position de la particule au temps $(t + \Delta t)$ en fonction de sa position aux temps (t) et $(t - \Delta t)$, nous obtenons :

$$\mathbf{R}_A(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}_A(t) - \mathbf{R}_A(t - \Delta t) + \Delta t^2 \ddot{\mathbf{R}}_A(t) + O(\Delta t^4) \quad (\text{IV.2.3.})$$

Dans cette expression, nous remarquons que la vitesse de la particule n'apparaît pas. Elle peut être obtenue à partir de la formule :

$$\dot{\mathbf{R}}_A(t) = \frac{\mathbf{R}_A(t + \Delta t) - \mathbf{R}_A(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^3) \quad (\text{IV.2.4.})$$

Tandis que l'équation (IV.2.3.) est correcte à l'ordre 4, la vitesse (IV.2.4.) ne l'est qu'à l'ordre 3. Ces deux équations forment la base de l'algorithme de Verlet. Plusieurs méthodes de complexités différentes ont été proposées. Notamment, une procédure de type prédiction-correction [IV.4.] qui estime de manière plus précise la vitesse. Comme son nom l'indique, elle prédit une valeur de vitesse et la corrige ensuite par un processus itératif. Dans les équations de mouvement que nous utilisons, le schéma prédiction-correction n'est pas utile puisque les termes de vitesse n'apparaissent pas. Ce processus est utilisé uniquement dans les schémas de type algorithme de contrôle de la température de Nosé [IV.5.] qui eux requièrent une inclusion explicite de la vitesse dans les équations de mouvement. De plus, l'intervalle de temps que nous utiliserons lors de nos simulations dynamiques étant très petit (de l'ordre de 10^{-17} sec, alors qu'en

dynamique classique, il vaut $\sim 10^{-15}$ sec), le recours à la procédure de prédiction-correction n'est pas nécessaire.

IV.3. La méthode de Car-Parrinello.

Dans les calculs de dynamique moléculaire conventionnelle, la force agissant sur l'atome A est souvent décrite par des potentiels d'interactions entre paires d'atomes dont les paramètres entrant en jeu sont ajustés à partir de données expérimentales. En 1985, Car et Parrinello [IV.6.] ont proposé une méthode qui permet de faire une simulation dynamique avec un potentiel déterminé par la théorie quantique de la fonctionnelle de la densité. Cette approche a ouvert une nouvelle ère dans le cadre de la dynamique moléculaire.

La dynamique moléculaire de Car et Parrinello représente les fonctions d'onde par une combinaison linéaire d'ondes planes et a recours à la théorie des pseudopotentiels. Dorénavant, nous préférons donc utiliser les mots, ion et ionique, plutôt que noyau et nucléaire. Lorsque nous parlerons d'électrons, nous considérerons uniquement ceux de valence.

IV.3.A. Le Lagrangien de Car-Parrinello [IV.7.].

L'idée de Car et de Parrinello est de réaliser en même temps une simulation en dynamique moléculaire sur des coordonnées ioniques tandis que les électrons sont automatiquement gardés dans leur état quantique fondamental. Leur astuce est de générer en même temps les trajectoires ioniques et l'état électronique fondamental associé. Ils réalisent cela en traitant les électrons et les ions de la même manière. Ils ont donc introduit une dynamique fictive associée aux fonctions d'onde monoélectroniques. Le Lagrangien classique étendu de Car-Parrinello est :

$$\mathcal{L}_{CP} = T_e + T_{ion} - E[\{\phi_i\}; \{\mathbf{R}_A\}] + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \left(\int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) - \delta_{ij} \right) \quad (\text{IV.3.1.})$$

où $T_e = \frac{1}{2} \mu \sum_i^{\text{occ}} \int d\mathbf{r} |\dot{\phi}_i(\mathbf{r}, t)|^2$ correspond à l'énergie cinétique de type classique associée aux fonctions d'onde monoélectroniques $(\{\phi_i\})$. μ est un paramètre arbitraire, communément appelé masse fictive des électrons, ayant la dimension du carré d'une longueur que multiplie une masse.

$$T_{ion} = \frac{1}{2} \sum_A M_A \dot{\mathbf{R}}_A^2 \text{ est l'énergie cinétique des ions A de masse } M_A.$$

$E[\{\phi_i\};\{\mathbf{R}_A\}]$ représente, au sens de Born-Oppenheimer, l'énergie potentielle du système fictif couplé électrons-ions.

Les multiplicateurs de Lagrange, Λ_{ij} , imposent les contraintes d'orthonormalisation entre les orbitales monoélectroniques.

Les équations de mouvement associées au Lagrangien de Car-Parrinello sont :

$$\mu \ddot{\phi}_i(\mathbf{r}) = -\frac{\partial E[\{\phi_i\};\{\mathbf{R}_A\}]}{\partial \phi_i^*(\mathbf{r})} + \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{IV.3.2.})$$

$$M_A \ddot{\mathbf{R}}_A = -\frac{\partial E[\{\phi_i\};\{\mathbf{R}_A\}]}{\partial \mathbf{R}_A} \quad (\text{IV.3.3.})$$

Il est important de se rendre compte que le terme T_e n'a aucune signification physique. Le problème est physique uniquement lorsque les coordonnées électroniques, $\{\phi_i\}$, appartiennent exactement à la trajectoire de Born-Oppenheimer, $E^{\text{BO}}[\{\mathbf{R}_A\}]$ (Figure (IV.3.1.)) c'est-à-dire lorsque l'énergie potentielle $E_{\text{KS}}[\{\phi_i\};\{\mathbf{R}_A\}]$ est dans un minimum instantané.

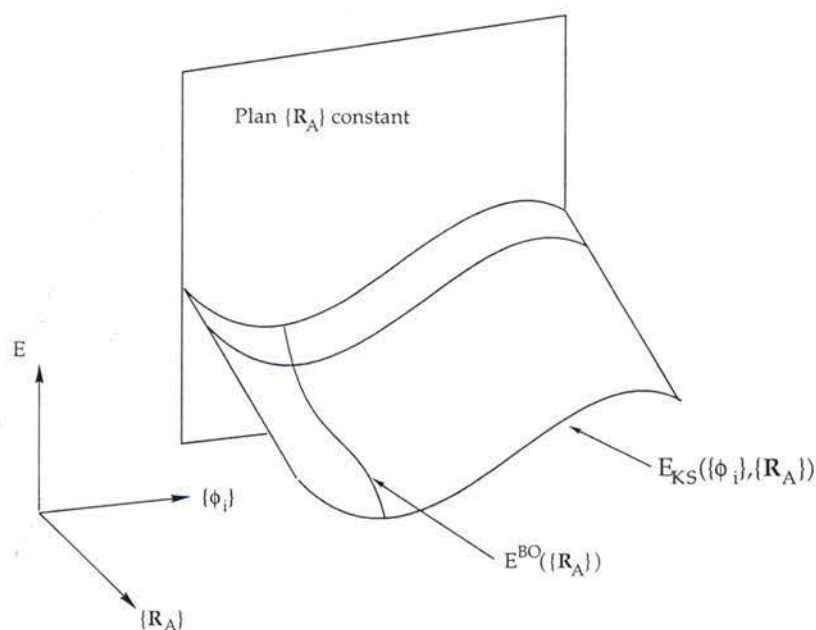


Figure IV.3.1. : Illustration de la surface d'énergie potentielle.

Le choix de la masse fictive (μ) et de l'intervalle de temps (Δt) est fondamental pour reproduire les véritables trajectoires ioniques c'est-à-dire celles du système physique décrit par $\mathcal{L} = T_{\text{ion}} - E$. Dans le chapitre suivant,

nous étudierons l'influence de ces paramètres sur la simulation dynamique. Dans le schéma de Car-Parrinello, les coordonnées ne suivent pas toujours exactement la véritable trajectoire ionique. Cependant, durant les simulations, les forces du Lagrangien fictif sont telles que les coordonnées oscillent autour de la trajectoire de Born-Oppenheimer à une fréquence beaucoup plus élevée que les fréquences ioniques. En d'autres mots, les mouvements des ions et des électrons seront seulement peu couplés et le transfert d'énergie entre les deux systèmes sera suffisamment faible. Dans ce cas, nous pourrions dire que les électrons suivent le mouvement des ions adiabatiquement et le système reste sur la trajectoire de BO. Le rôle de l'équation (IV.3.2.) est de garder les électrons sur la trajectoire de BO sans résoudre les équations de Kohn-Sham à chaque pas, mais uniquement pour la configuration initiale.

Dans la figure (IV.3.2.), nous présentons le schéma de base pour la simulation dynamique de Car-Parrinello. Au temps initial, $t = 0$, nous avons besoin des orbitales monoélectroniques dans leur état fondamental pour une configuration ionique donnée. Les forces agissant sur les ions et les fonctions d'onde monoélectroniques peuvent être calculées. En appliquant ces forces, nous obtenons de nouvelles positions atomiques et de nouvelles fonctions d'onde électroniques. Afin de simplifier l'estimation du multiplicateur de Lagrange, nous préférons approximer le Λ_{ij} par une valeur λ_i telle que :

$$\lambda_i = \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle \quad (\text{IV.3.4.})$$

ce qui mène à l'équation de mouvement réellement utilisée :

$$\mu \ddot{\phi}_i = -[H - \lambda_i] \phi_i \quad (\text{IV.3.5.})$$

Les contraintes d'orthonormalisation sont introduites dans une étape ultérieure à l'application des forces. A partir de ces nouvelles positions atomiques et des fonctions d'onde orthonormalisées, de forces peuvent être déterminées et nous les appliquons au système.

- (1) Etape initiale, $t = 0$
Optimisation des fonctions d'onde électroniques
- (2) $t = t + \Delta t$
 - (i) Calcul des forces agissant sur les atomes :

$$\mathbf{F}_A = -\frac{\partial E[\{\phi_i\}; \{\mathbf{R}_A\}]}{\partial \mathbf{R}_A}$$
 - (ii) Calcul des forces agissant sur les fonctions d'onde électroniques :

$$\mathbf{F}_{\phi_i} = -\frac{\partial E[\{\phi_i\}; \{\mathbf{R}_A\}]}{\partial \phi_i}$$
 - (iii) Modification des positions atomiques et des fonctions d'onde électroniques,
 - (iv) Orthonormalisation des fonctions d'onde électroniques,
- (3) Si le nombre total d'itérations n'est pas atteint, recommencer l'étape (2) en incrémentant le temps, sinon traiter les données dynamiques.

Figure IV.3.2. : Illustration du schéma de base pour la simulation dynamique de Car-Parrinello.

IV.3.B. Le théorème de Hellmann-Feynman.

La force agissant sur l'ion A, F_A est la dérivée de l'énergie totale du système (E), potentiel de mouvement en accord avec Born-Oppenheimer par rapport à la position de l'ion \mathbf{R}_A ,

$$\mathbf{F}_A = -\frac{dE}{d\mathbf{R}_A} \quad (\text{IV.3.6.})$$

Si un ion se déplace d'une position vers une autre, les fonctions d'onde électroniques doivent s'adapter à la nouvelle position. Ces changements dans les fonctions d'onde électroniques contribuent aux forces agissant sur les ions. Nous l'exprimons en écrivant la dérivée totale de l'équation (IV.3.1.) :

$$\mathbf{F}_A = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_A} - \sum_i^{\text{occ}} \frac{\partial E}{\partial \phi_i} \frac{d\phi_i}{d\mathbf{R}_A} - \sum_i^{\text{occ}} \frac{\partial E}{\partial \phi_i^*} \frac{d\phi_i^*}{d\mathbf{R}_A} \quad (\text{IV.3.7.})$$

Si nous comparons cette force (IV.3.6.) à la force agissant sur l'ion issue du Lagrangien de Car-Parrinello (IV.3.3.), nous pouvons remarquer que cette dernière est simplement la dérivée partielle de la fonctionnelle énergie de Kohn-Sham par rapport à la position atomique. Cette force issue du Lagrangien n'est pas une force réelle mais correspond à la force que l'ion ressentirait pour une configuration électronique donnée. Cependant, il est aisé de montrer que lorsque chaque fonction d'onde électronique est une fonction propre de l'hamiltonien, la somme des deux derniers termes de l'équation (IV.3.5.) vaut zéro.

En effet, ceci se montre facilement, puisque :

$$\langle \phi_i | H | \phi_i \rangle = \varepsilon_i \quad (\text{IV.3.8.})$$

$$\text{donc } \frac{\partial E}{\partial \phi_i^*} = H \phi_i \quad (\text{IV.3.9.})$$

Réécrivons les derniers termes de l'équation (IV.3.7.) :

$$\sum_i^{\text{occ}} \left\langle \frac{\partial \phi_i}{\partial \mathbf{R}_A} \middle| H \phi_i \right\rangle + \sum_i^{\text{occ}} \left\langle \phi_i^* H \middle| \frac{\partial \phi_i}{\partial \mathbf{R}_A} \right\rangle \quad (\text{IV.3.10.})$$

Cependant, si chaque ϕ_i est fonction propre de l'hamiltonien,

$$H \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (\text{IV.3.11.})$$

Ainsi l'équation (IV.3.8.) est égale à

$$\sum_i^{\text{occ}} \left\langle \frac{\partial \phi_i}{\partial \mathbf{R}_A} \middle| \varepsilon_i \phi_i \right\rangle + \sum_i^{\text{occ}} \left\langle \phi_i \varepsilon_i \middle| \frac{\partial \phi_i}{\partial \mathbf{R}_A} \right\rangle = \sum_i^{\text{occ}} \varepsilon_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} \langle \phi_i | \phi_i \rangle = 0 \quad (\text{IV.3.12.})$$

puisque les fonctions d'onde ϕ_i sont orthonormalisées. Nous venons donc de montrer que lorsque chaque ϕ_i est une fonction propre de l'hamiltonien, la dérivée partielle de l'énergie de Kohn-Sham par rapport à la position de l'ion donne la force physique réelle sur l'ion. Ceci est une forme du théorème de Hellmann-Feynman et peut s'appliquer pour toute dérivée de l'énergie totale [IV.8., IV.9.].

Les forces calculées en utilisant le théorème de Hellmann-Feynman sont très sensibles aux erreurs des fonctions d'onde ϕ_i . L'erreur sur la force est du premier ordre par rapport à l'erreur de la fonction d'onde. Il est dès lors très important que les forces ne soient calculées que lorsque les

fonctions d'onde sont proches des fonctions propres exactes. L'erreur sur l'énergie de Kohn-Sham est du second ordre par rapport aux fonctions d'onde, ainsi il est plus facile de calculer une énergie totale exacte que de calculer une force exacte.

A titre d'illustration, nous présentons dans le tableau (IV.3.1.), l'énergie totale et les forces selon deux critères de convergence pour cinq molécules diatomiques. Le critère de convergence est basé sur la matrice de densité. On considère le calcul suffisamment convergé lorsque la matrice de densité change de moins de 10^{-4} (soit $N=4$) entre deux cycles SCF. Pour étudier la sensibilité de l'énergie et des forces par rapport aux erreurs sur les fonctions d'onde, nous avons limité le seuil de convergence à 10^{-1} (soit $N=1$). Nous remarquons que l'erreur relative sur l'énergie totale est inférieure à 1 % pour toutes les molécules. Par contre, concernant les forces, elle est comprise entre -35 % et +88 %. Il est dès lors très important de déterminer de manière précise les fonctions d'onde, ϕ_i , pour mener une simulation dynamique correcte.

	H ₂	N ₂	F ₂	HF	CO
E(N=4)	-1.1255848	-108.93877	-198.67628	-100.00194	-112.73380
E(N=1)	-1.1202674	-108.65924	-198.37628	-99.747549	-112.43181
ΔE	-0.0053174	-0.27954	-0.30000	-0.25439	-0.30198
ΔE (%)	0.47	0.26	0.15	0.25	0.27
F(N=4)	0.02920265	0.132183745	0.03754944	0.03412071	0.10262783
F(N=1)	0.03966083	0.09300256	0.00437797	0.01869672	0.11036750
ΔF	-0.01045818	0.03918119	0.03317148	0.01542400	-0.00773968
ΔF (%)	-35	29	88	45	-7.5

Tableau IV.3.1. : Energies totales (E en u.a.) et forces (F en u.a.) calculées pour des molécules diatomiques en méthode HF et en base 6-31G(d,p). N précise le seuil de convergence 10^{-N} de la matrice de densité.

Une expression détaillée des forces de Hellmann-Feynman utilisant des ondes planes et des pseudopotentiels est donnée dans l'article de Ihm et al. [IV.10.].

En principe, un terme supplémentaire devrait apparaître dans l'équation (IV.3.10.) pour représenter la dérivée des fonctions de base par rapport à la position ionique. Cette contribution à la force sur l'ion est appelée la force de Pulay [IV.11.]. Si cette force n'est pas calculée, il y a une erreur supplémentaire dans la valeur de la force de Hellmann-Feynman. Cette erreur est indépendante de celle due à la proximité ou non de l'état fondamental. Pour une base de fonction d'ondes planes, la dérivée de chaque fonction par rapport à la position ionique vaut zéro et la force de Pulay est donc nulle. La force de Hellmann-Feynman sera exactement égale à la dérivée de l'énergie totale par rapport aux positions ioniques pour autant que les fonctions d'onde électroniques correspondent aux fonctions propres de Kohn-Sham. Ceci est un grand avantage des ondes planes par rapport à d'autres types de fonctions de base telle que les fonctions gaussiennes pour lesquelles la force de Pulay ne disparaît pas et doit donc être calculée [IV.12.].

IV.3.C. Les forces agissant sur les ions.

A partir des termes d'énergies donnés dans le chapitre précédent au paragraphe II.11.B. (Tableau II.11.1.), nous pouvons déduire l'expression des forces agissant sur les ions en dérivant l'énergie par rapport à la position ionique :

$$\mathbf{F}_A = - \frac{\partial E[\{\phi_i\}; \{\mathbf{R}_A\}]}{\partial \mathbf{R}_A} \quad (\text{IV.3.13.})$$

Cette énergie E est la somme de différentes composantes :

$$E = E_{\text{cin}} + E_{\text{H}} + E_{\text{xc}} + E_{\text{ps}}^{\text{loc}} + E_{\text{ps}}^{\text{non-loc}} + E_{\text{self}} + E_{\text{ovrl}} \quad (\text{IV.3.14.})$$

Les dérivées des termes associés respectivement à l'énergie cinétique de type quantique des électrons, à l'énergie d'échange-corrélation et à la "self" énergie s'annulent puisque la position des ions n'intervient aucunement. Ainsi,

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} (E_{\text{cin}} + E_{\text{xc}} + E_{\text{self}}) = 0 \quad (\text{IV.3.15.})$$

Par contre si nous dérivons les autres termes d'énergie, nous obtenons,

$$\frac{\partial E_H}{\partial \mathbf{R}_A} = -2\pi\Omega \sum_{\mathbf{G} \neq 0} i \frac{1}{G^2} \mathbf{G} \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{R}_A) \theta_A(\mathbf{G}) \rho_T^* + \text{c.c.} \quad (\text{IV.3.16.})$$

$$\frac{\partial E_{ps}^{\text{loc}}}{\partial \mathbf{R}_A} = \Omega \sum_A \sum_G -i \mathbf{G} S_A(\mathbf{G}) v_{\text{loc}}(\mathbf{G}) \rho^*(\mathbf{G}) \quad (\text{IV.3.17.})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{ps}^{\text{non-loc}}}{\partial \mathbf{R}_A} = 2 \text{Re} \left\{ i \frac{(4\pi)^2}{\Omega} \sum_i \sum_l \sum_m \alpha_A^{l,m} F_{i,k,A}^{l,m*} \right. \\ \left. \cdot \sum_G (\mathbf{k} + \mathbf{G}) c_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{R}_A} \left\langle v_A^l \Phi_A^{l,m} P_{l,m} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \right\rangle \right\} \end{aligned} \quad (\text{IV.3.18.})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{\text{ovrl}}}{\partial \mathbf{R}_A} = -\frac{1}{2} \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B}{(\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B)^3} |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B| \text{erfc} \left(\frac{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}{\sqrt{(\mathbf{R}_A^c)^2 + (\mathbf{R}_B^c)^2}} \right) \\ + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B}{(\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B)^2} \frac{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}{\sqrt{(\mathbf{R}_A^c)^2 + (\mathbf{R}_B^c)^2}} \exp \left(-\frac{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|^2}{(\mathbf{R}_A^c)^2 + (\mathbf{R}_B^c)^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{IV.3.19.})$$

Toutes les conventions de notations sont identiques à celles formulées dans le tableau (II.11.1.).

IV.3.D. Les forces agissant sur les fonctions d'onde électroniques.

L'expression des forces agissant sur les fonctions d'onde électroniques, telles que $F_{\phi_i} = -\frac{\partial E[\{\phi_i\}, \{\mathbf{R}_A\}]}{\partial \phi_i} = -H\phi_i$, ont déjà été données dans le tableau (II.11.1.).

IV.4. La dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer [IV.13.].

Parallèlement à la dynamique moléculaire de Car-Parrinello, nous avons aussi utilisé la dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer. Cette dernière consiste à calculer successivement à chaque itération les fonctions d'onde électroniques par une procédure SCF classique et ensuite de déplacer les atomes en laissant agir les forces ressenties par chacun d'eux. Suivant cette procédure, nous sommes certains que le système reste toujours sur la trajectoire de BO. Le seul paramètre qui entre en ligne de compte est l'intervalle de temps entre deux itérations. Il n'existe pas de masse fictive

comme dans la dynamique de CP puisque les fonctions d'onde électroniques sont minimisées par une procédure SCF à chaque itération.

Le schéma de base de la dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer est donné dans la figure (IV.3.3.).

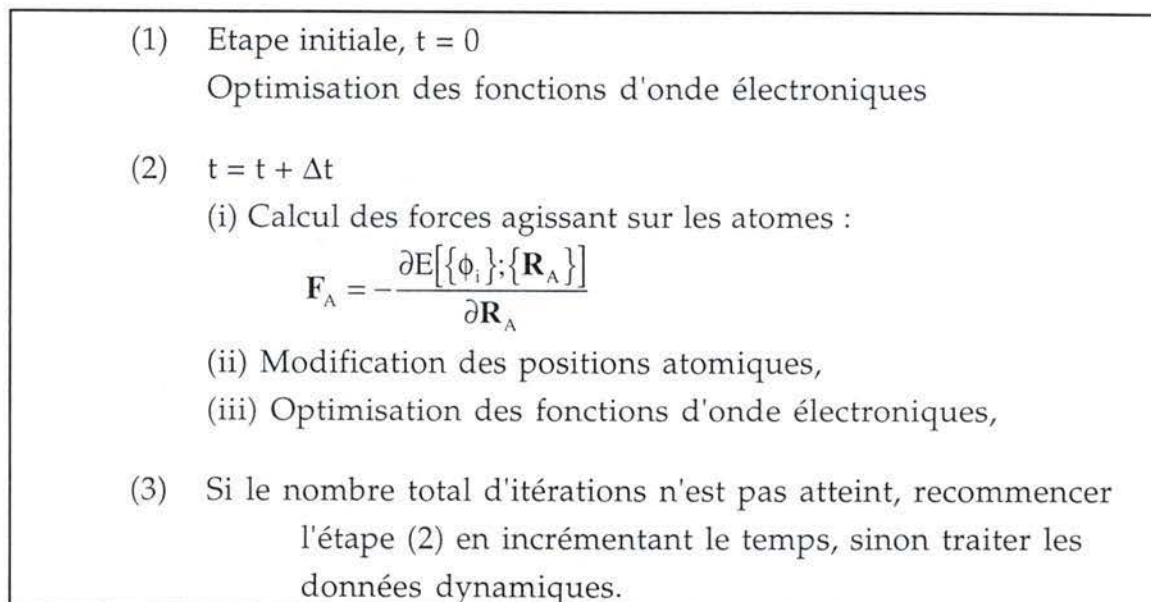


Figure IV.3.3. : Illustration du schéma de base pour la simulation dynamique de Born-Oppenheimer.

En théorie Hartree-Fock, les forces agissant sur les atomes s'obtiennent en dérivant directement l'énergie par rapport aux positions atomiques, \mathbf{R}_A :

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_0}{\partial \mathbf{R}_A} = & \sum_p^K \sum_q^K D_{pq} \left(\frac{\partial H_{pq}}{\partial \mathbf{R}_A} \right) + \frac{1}{2} \sum_p^K \sum_q^K \sum_r^K \sum_s^K D_{pq} D_{rs} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} (pq||rs) \right) + \frac{\partial V_{nuc}}{\partial \mathbf{R}_A} \\ & + \sum_p^K \sum_q^K \left(\frac{\partial D_{pq}}{\partial \mathbf{R}_A} \right) H_{pq} + \sum_p^K \sum_q^K \sum_r^K \sum_s^K \left(\frac{\partial D_{pq}}{\partial \mathbf{R}_A} \right) D_{rs} (pq||rs) \end{aligned} \quad (\text{IV.4.1.})$$

Les trois premiers termes du membre de droite de l'équation (IV.4.1.) impliquent l'évaluation des dérivées des intégrales H_{pq} , $(pq||rs)$, et de l'énergie de répulsion nucléaire V_{nuc} . Les deux derniers termes concernent les dérivées de la matrice de densité et donc des coefficients des orbitales LCAO, c_{pi} .

$$D_{pq}^{\mathbf{R}_A} = \frac{\partial D_{pq}}{\partial \mathbf{R}_A} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} \sum_{i=1}^{occ} (c_{pi}^* c_{qi}) = \sum_{i=1}^{occ} \left(\frac{\partial c_{pi}^*}{\partial \mathbf{R}_A} c_{qi} + c_{pi}^* \frac{\partial c_{qi}}{\partial \mathbf{R}_A} \right) \quad (\text{IV.4.2.})$$

Cependant, l'évaluation explicite de ces derniers peut-être évitée puisque :

$$\begin{aligned}
 & \sum_p^K \sum_q^K \left(\frac{\partial D_{pq}}{\partial \mathbf{R}_A} \right) H_{pq} + \sum_p^K \sum_q^K \sum_r^K \sum_s^K \left(\frac{\partial D_{pq}}{\partial \mathbf{R}_A} \right) D_{rs}(pq||rs) \\
 &= \sum_p^K \sum_q^K \sum_{i=1}^{\text{occ}} \left(\frac{\partial c_{pi}^*}{\partial \mathbf{R}_A} \right) H_{pq} c_{qi} + \sum_p^K \sum_q^K \sum_r^K \sum_s^K \sum_{i=1}^{\text{occ}} \left(\frac{\partial c_{pi}^*}{\partial \mathbf{R}_A} \right) D_{rs}(pq||rs) c_{qi} + \text{c.c.} \\
 &= \sum_p^K \sum_q^K \sum_{i=1}^{\text{occ}} \left(\frac{\partial c_{pi}^*}{\partial \mathbf{R}_A} \right) F_{pq} c_{qi} + \text{c.c.} \\
 &= \sum_p^K \sum_q^K \sum_{i=1}^{\text{occ}} \left(\frac{\partial c_{pi}^*}{\partial \mathbf{R}_A} \right) \varepsilon_i S_{pq} c_{qi} + \text{c.c.}
 \end{aligned}
 \tag{IV.4.3}$$

en utilisant la définition du système séculaire (A.1.1.) et de la matrice de Fock (A.1.10.). De plus, la dérivée de l'équation d'orthonormalisation, $C^\dagger S C = 1$ (II.10.10.) mène à :

$$\sum_p^K \sum_q^K \left[\left(\frac{\partial c_{pi}^*}{\partial \mathbf{R}_A} \right) S_{pq} c_{qi} + c_{pi}^* \left(\frac{\partial S_{pq}}{\partial \mathbf{R}_A} \right) c_{qi} + c_{pi}^* S_{pq} \left(\frac{\partial c_{pi}}{\partial \mathbf{R}_A} \right) \right] = 0
 \tag{IV.4.4}$$

Nous pouvons utiliser la relation (IV.4.4.) pour éliminer la dérivée des coefficients dans l'équation (IV.4.3.) et ainsi obtenir la formule finale :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial E_0}{\partial \mathbf{R}_A} &= \sum_p^K \sum_q^K D_{pq} \left(\frac{\partial H_{pq}}{\partial \mathbf{R}_A} \right) + \frac{1}{2} \sum_p^K \sum_q^K \sum_r^K \sum_s^K D_{pq} D_{rs} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} (pq||rs) \right) + \frac{\partial V_{\text{nuc}}}{\partial \mathbf{R}_A} \\
 &\quad - \sum_p^K \sum_q^K W_{pq} \left(\frac{\partial S_{pq}}{\partial \mathbf{R}_A} \right)
 \end{aligned}
 \tag{IV.4.5}$$

où W_{pq} est la matrice densité pondérée par l'énergie :

$$W_{pq} = \sum_{i=1}^{\text{occ}} \varepsilon_i c_{pi}^* c_{qi}
 \tag{IV.4.6}$$

IV.5. Les fréquences de vibration.

Les molécules ainsi que les atomes qui les composent sont perpétuellement en mouvement, même à 0 K, conformément au principe d'incertitude qui impose l'énergie résiduelle du point zéro. Ces mouvements consistent en des translations d'ensemble, des rotations rigides et enfin des vibrations internes. Les deux premiers types de

mouvements ne modifient pas les positions relatives des atomes dans la molécule c'est-à-dire les longueurs de liaisons, les angles de valence et les angles de torsion. Or ce sont ces trois paramètres qui affectent l'énergie électronique totale aussi nommée l'énergie potentielle nucléaire. Nous pouvons donc comprendre aisément que les mouvements de translation et de rotation sont uniquement de type cinétique tandis que les mouvements de vibration comportent des composantes cinétiques et potentielles.

Une molécule de N atomes, fixée géométriquement par $3N$ coordonnées nucléaires, possèdent 3 degrés de liberté pour les translations d'ensemble, 2 ou 3 degrés de liberté pour les rotations rigides si la molécule est linéaire ou non, ainsi il reste $3N-5$ (linéaire) ou $3N-6$ (non linéaire) modes de vibration.

Dans notre travail, nous avons déterminé les fréquences de vibration de petites molécules soit à partir d'un calcul statique, soit à partir d'un calcul dynamique. Nous allons donc présenter dans ce paragraphe les différentes procédures utilisées donnant accès aux fréquences selon le type de calcul.

IV.5.A. Calcul statique.

1) Approximation harmonique [IV.1., IV.14., IV.15.]

Au cours de la vibration, les atomes s'écartent de leur position d'équilibre. Exprimons l'énergie potentielle totale de la molécule de N atomes par une série de Taylor :

$$V = V_e + \sum_A \left(\frac{\partial V}{\partial R_A} \right)_e R_A + \sum_A \sum_B \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_A \partial R_B} \right)_e R_A R_B + \dots \quad (\text{IV.5.1.})$$

V_e est trivial puisqu'il définit le zéro arbitraire de l'échelle d'énergie, les coefficients du second terme valent tous zéro car la dérivée est calculée pour la configuration d'équilibre qui par définition est minimum. Les coefficients du troisième terme, correspondant à la dérivée seconde dans la configuration d'équilibre, sont les constantes de force dites harmoniques :

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_A \partial R_B} \right)_e = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_B \partial R_A} \right)_e = k_{AB} \quad (\text{IV.5.2.})$$

Les termes d'ordre supérieurs à deux donnent les contributions anharmoniques aux constantes de force. Nous n'en tiendrons pas compte dans ce travail.

Pour de petits déplacements autour de la position d'équilibre, l'énergie cinétique de la molécule s'écrit :

$$T = \frac{1}{2} \sum_A^{3N} M_A \dot{R}_A^2 \quad (\text{IV.5.3.})$$

Pondérons les coordonnées cartésiennes des particules par la racine carrée de leur masse :

$$q_A = \sqrt{M_A} R_A \quad (\text{IV.5.4.})$$

dans ce système de coordonnées, l'énergie cinétique et l'énergie potentielle du système deviennent respectivement :

$$T = \frac{1}{2} \sum_A^{3N} \dot{q}_A^2 \quad (\text{IV.5.5.})$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_A^{3N} \sum_B^{3N} K_{AB} q_A q_B \quad (\text{IV.5.6.})$$

$$\text{où } K_{AB} = \sqrt{M_A M_B} k_{AB} \quad (\text{IV.5.7a.})$$

Si nous réécrivons cette relation (IV.5.7a.) sous forme matricielle, nous avons :

$$\mathbf{K} = \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{k} \mathbf{M}^{1/2} \quad (\text{IV.5.7b.})$$

Les équations de Lagrange s'écrivent donc selon le nouveau système de coordonnées cartésiennes pondérées comme :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_A} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_A} = 0 \quad (\text{IV.5.8.})$$

Soit

$$\ddot{q}_A + \sum_B^{3N} K_{AB} q_B = 0 \quad (\text{IV.5.9.})$$

La forme des solutions de cette équation différentielle du second ordre est :

$$q_A = A_A \cos(\omega t + \phi) \quad (\text{IV.5.10.})$$

où A_A représente l'amplitude du mouvement, ω la pulsation de l'oscillation et ϕ la phase.

En substituant ces solutions dans l'équation de mouvement (IV.5.9.), nous obtenons un système d'équation du type :

$$-A_A \omega^2 + \sum_B^{3N} K_{AB} A_B = 0 \quad (\text{IV.5.11.})$$

et, en mettant l'amplitude en évidence la relation devient :

$$\sum_J^{3N} (K_{IJ} - \delta_{IJ} \omega^2) A_J = 0 \quad (\text{IV.5.12a.})$$

ou sous forme matricielle :

$$\mathbf{K} \mathbf{A} - \mathbf{A} \omega = 0 \quad (\text{IV.5.12b.})$$

Ce système d'équations aura des solutions non triviales uniquement lorsque le déterminant séculaire sera égal à zéro :

$$|\mathbf{K}_{AB} - \omega_{AB}^2| = 0 \quad (\text{IV.5.13.})$$

Les racines non nulles du déterminant ($3N-5$ ou $3N-6$ selon que la molécule soit linéaire ou non) correspondent aux fréquences propres de vibration. Plusieurs racines peuvent être égales et correspondent à des modes normaux de vibration dégénérés.

Connaissant les fréquences propres de vibration et les constantes de force, et en les introduisant dans l'équation (IV.5.12.), nous pouvons déterminer les amplitudes de vibration pour chacun des modes. Ces A_A sont proportionnels aux mineurs du déterminant (IV.5.13), $\Delta_{A\alpha}$, où ω est remplacé par ses valeurs propres correspondantes.

$$A_A = \sum_{\alpha}^{3N} \Delta_{A\alpha} C_{\alpha} \quad (\text{IV.5.14.})$$

Le passage aux coordonnées normales permet d'exprimer les équations de mouvement en $3N$ équations indépendantes. L'accélération de chaque coordonnée normale ne dépendant que de la valeur de cette

même coordonnée, les coordonnées normales, Q_α , sont complètement indépendantes.

$$q_A = \sum_{\alpha}^{3N} \Delta_{A\alpha} C_{\alpha} \cos(\omega_{\alpha} t + \phi) \quad (\text{IV.5.15.})$$

$$Q_{\alpha} = C_{\alpha} \cos(\omega_{\alpha} t + \phi) \quad (\text{IV.5.16.})$$

Ces coordonnées sont normalisées de telle sorte que les coefficients des carrés de vitesse soient normalisés à 1. Ainsi les équations de Lagrange s'écrivent indépendamment les unes des autres :

$$L = \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^{3N} \dot{Q}_{\alpha}^2 - \omega_{\alpha}^2 Q_{\alpha}^2 \quad (\text{IV.5.17.})$$

La détermination des modes normaux de vibration consiste donc à diagonaliser \mathbb{K} (II.5.7b). Le noeud du problème est ainsi de connaître la matrice des constantes de force, ce qui équivaut à calculer la dérivée seconde de l'énergie.

2) Constante de force de Hartree-Fock [IV.12., IV.16.]

Le dérivée première de l'énergie de Hartree-Fock a été déterminée dans le paragraphe IV.4. Il nous reste donc à dériver l'équation (IV.4.4.) par rapport au vecteur position \mathbf{R}_B :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_0}{\partial \mathbf{R}_A \partial \mathbf{R}_B} = & \sum_p \sum_q D_{pq} \left(\frac{\partial^2 H_{pq}}{\partial \mathbf{R}_A \partial \mathbf{R}_B} \right) + \frac{1}{2} \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s D_{pq} D_{rs} \left(\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_A \partial \mathbf{R}_B} (pq||rs) \right) + \frac{\partial^2 V_{nuc}}{\partial \mathbf{R}_A \partial \mathbf{R}_B} \\ & - \sum_p \sum_q W_{pq} \left(\frac{\partial^2 S_{pq}}{\partial \mathbf{R}_A \partial \mathbf{R}_B} \right) + \sum_p \sum_q \left(\frac{\partial D_{pq}}{\partial \mathbf{R}_B} \right) \left(\frac{\partial H_{pq}}{\partial \mathbf{R}_A} \right) \\ & + \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s \left(\frac{\partial D_{pq}}{\partial \mathbf{R}_B} \right) D_{rs} \left(\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_A} (pq||rs) \right) - \sum_p \sum_q \left(\frac{\partial W_{pq}}{\partial \mathbf{R}_B} \right) \left(\frac{\partial S_{pq}}{\partial \mathbf{R}_A} \right) \end{aligned} \quad (\text{IV.5.18.})$$

Le calcul de la dérivée des coefficients LCAO ne pourra plus être évité, comme ce fut le cas pour de la dérivée première.

Nous allons voir une approche de différenciation directe des fonctions d'onde de Hartree-Fock (des coefficients LCAO) par rapport à une variable générale dans un schéma couplé perturbé. Ces variables générales sont dans notre cas les coordonnées géométriques internes pour l'obtention de la constante de force.

Les dérivées premières et secondes de l'équation générale de Hartree-Fock (II.11.9.), $\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \mathbf{E}$, que nous préférons écrire simplement sous la forme $\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \mathbf{E}$, donnent respectivement :

$$\mathbf{F}^a \mathbf{C} + \mathbf{F} \mathbf{C}^a = \mathbf{S}^a \mathbf{C} \mathbf{E} + \mathbf{S} \mathbf{C}^a \mathbf{E} + \mathbf{S} \mathbf{C} \mathbf{E}^a \quad (\text{IV.5.19.})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^{ab} \mathbf{C} + \mathbf{F}^a \mathbf{C}^b + \mathbf{F}^b \mathbf{C}^a + \mathbf{F} \mathbf{C}^{ab} = \\ \mathbf{S}^{ab} \mathbf{C} \mathbf{E} + \mathbf{S}^a \mathbf{C}^b \mathbf{E} + \mathbf{S}^a \mathbf{C} \mathbf{E}^b \\ + \mathbf{S}^b \mathbf{C}^a \mathbf{E} + \mathbf{S} \mathbf{C}^{ab} \mathbf{E} + \mathbf{S} \mathbf{C}^a \mathbf{E}^b \\ + \mathbf{S}^b \mathbf{C} \mathbf{E}^a + \mathbf{S} \mathbf{C}^b \mathbf{E}^a + \mathbf{S} \mathbf{C} \mathbf{E}^{ab} \end{aligned} \quad (\text{IV.5.20.})$$

où les exposants a , b ou ab signifient que chaque élément de la matrice a été dérivé par rapport aux variables générales a , b ou a et b .

Selon cette notation, la dérivée première de la condition d'orthonormalisation, donnée dans l'équation (IV.4.4.) s'écrit :

$$\mathbf{C}^{\dagger a} \mathbf{S} \mathbf{C} + \mathbf{C}^{\dagger} \mathbf{S}^a \mathbf{C} + \mathbf{C}^{\dagger} \mathbf{S} \mathbf{C}^a = 0 \quad (\text{IV.5.21.})$$

Les dérivées de coefficients LCAO, \mathbf{C}^a , \mathbf{C}^b et \mathbf{C}^{ab} peuvent être reliées à la matrice originelle \mathbf{C} par la multiplication d'une matrice unitaire :

$$\mathbf{C}^a = \mathbf{C} \mathbf{U}^a \quad (\text{IV.5.22a.})$$

$$\mathbf{C}^{ab} = \mathbf{C} \mathbf{U}^{ab} \quad (\text{IV.5.22b.})$$

Si nous parvenons à déterminer les matrices \mathbf{U} , notre problème est résolu puisque nous connaissons la dérivée des coefficients LCAO.

En multipliant l'équation (IV.5.19.) par \mathbf{C}^{\dagger} et en tirant parti des relations d'orthonormalisation des orbitales moléculaires et de l'équation aux valeurs propres généralisée, nous obtenons :

$$\mathbf{E} \mathbf{U}^a - \mathbf{U}^a \mathbf{E} = \mathbf{C}^{\dagger} \mathbf{S}^a \mathbf{C} \mathbf{E} - \mathbf{C}^{\dagger} \mathbf{F}^a \mathbf{C} + \mathbf{E}^a \quad (\text{IV.5.23.})$$

Afin d'alléger les relations (IV.5.21.) et (IV.5.23.), introduisons de nouvelles notations telles que :

$$\mathcal{S}^a = \mathbf{C}^{\dagger} \mathbf{S}^a \mathbf{C} \quad (\text{IV.5.24a.})$$

$$\mathcal{F}^a = \mathbf{C}^{\dagger} \mathbf{F}^a \mathbf{C} \quad (\text{IV.5.24b.})$$

Ainsi les relations (IV.5.21.) et (IV.5.23.) deviennent,

$$U^{+a} + U^a + \mathcal{S}^a = 0 \quad (\text{IV.5.25a.})$$

$$E U^a - U^a E = \mathcal{S}^a E - \mathcal{F}^a + E^a \quad (\text{IV.5.25b.})$$

Les éléments diagonaux de la matrice U peuvent être déterminés via la relation (IV.5.25a.) :

$$U_{pp}^{+a} + U_{pp}^a + \mathcal{S}_{pp}^a = 0 \quad (\text{IV.5.26.})$$

Puisque les éléments sont réels :

$$U_{pp}^a = -1/2 \mathcal{S}_{pp}^a \quad (\text{IV.5.27.})$$

Les éléments diagonaux de (IV.5.25b.) sont :

$$\varepsilon_p^a = \mathcal{F}_{pp}^{+a} - \mathcal{S}_{pp}^a \varepsilon_p \quad (\text{IV.5.28.})$$

tandis que les éléments non diagonaux s'écrivent à :

$$U_{pq}^a = (\mathcal{F}_{pq}^{+a} - \mathcal{S}_{pq}^a \varepsilon_p) / (\varepsilon_p - \varepsilon_q) \quad (\text{IV.5.29.})$$

La détermination des éléments de la matrice U^a nécessite la connaissance des matrices \mathcal{F}^a et \mathcal{S}^a , elles-mêmes fonctions de U^a . Cette fois encore, la résolution du problème sera itérative. Le chemin itératif est repris à la figure (IV.5.1.). Nous commençons par injecter les matrices H_{pq}^a comme approximation de F_{pq}^a . Nous calculons ensuite successivement les matrices \mathcal{F}^a et \mathcal{S}^a via (IV.5.24.), U^a via (IV.5.27) et (IV.5.29.), C^a via (IV.5.22.) et enfin D^a via (IV.4.2.). A partir de D^a , il est possible de calculer la nouvelle matrice F^a . Ce cycle est répété jusqu'à la convergence des éléments de U^a .

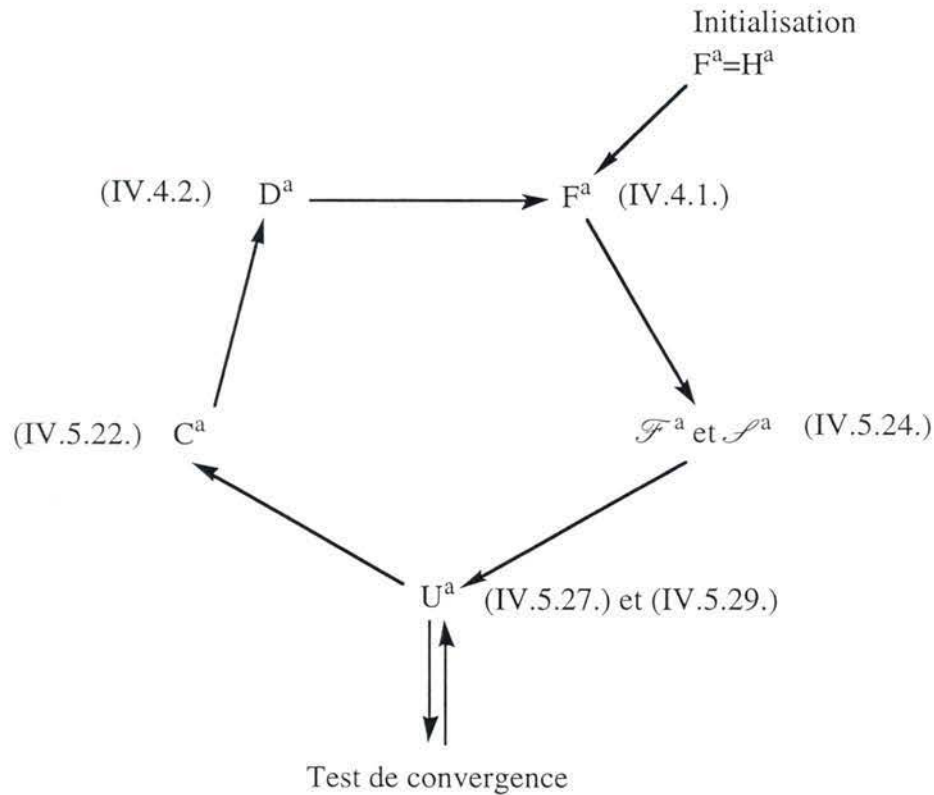


Figure IV.5.1. : Schéma général de la différenciation des coefficients LCAO.

En procédant de manière similaire à partir de l'équation (IV.5.20.), nous obtenons :

$$E U^{ab} - U^{ab} E = \mathcal{S}^{ab} E - \mathcal{F}^{ab} + E^{ab} + \Gamma^{ab} \quad (\text{IV.5.30.})$$

où

$$\begin{aligned} \Gamma^{ab} = & (\mathcal{S}^a U^b + \mathcal{S}^b U^a) E + \mathcal{S}^a E^b + \mathcal{S}^b E^a + U^a E^b + U^b E^a \\ & - \mathcal{F}^a U^b - \mathcal{F}^b U^a \end{aligned} \quad (\text{IV.5.31.})$$

Soit α représentant les différentes différenciations aux ordres i, j, k, \dots des paramètres a, b, c, \dots :

$$\alpha = a^i b^j c^k \dots$$

la procédure générale de détermination des éléments non diagonaux de la matrice U^α est itérative ;

$$U_{pq}^\alpha = \frac{\mathcal{F}_{pq}^\alpha - \mathcal{S}_{pq}^\alpha \epsilon_q - \Gamma_{pq}^\alpha}{\epsilon_p - \epsilon_q} \quad (\text{IV.5.32.})$$

Le chemin itératif est repris dans la figure (IV.5.1.) et procède de manière similaire à la dérivée première.

IV.5.B. Calcul dynamique.

Nous déterminerons également les fréquences de vibration à partir d'une procédure dynamique en calculant la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des vitesses des paramètres géométriques. Dans ce paragraphe, nous présenterons donc les théories des fonctions d'autocorrélation et de la transformée de Fourier.

1) Les fonctions d'autocorrélation [IV.2., IV.17., IV.18.]

Les fonctions de corrélation servent à caractériser la dynamique des mouvements. La corrélation entre deux propriétés dynamiques A et B est mesurée au sens statistique par le coefficient de corrélation, $C_{AB}(\tau)$ défini par la moyenne d'ensemble :

$$\begin{aligned} C_{AB}(\tau) &= \langle A(0).B(\tau) \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} A(\mathbf{p}, \mathbf{q}; 0) B(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \tau) f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{p} d\mathbf{q} \end{aligned} \quad (\text{IV.5.1.})$$

où $f(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ est la distribution de probabilité indépendante du temps, \mathbf{p} et \mathbf{q} représentent respectivement les impulsions et les coordonnées spatiales du système. Une grande valeur de $C_{AB}(\tau)$ témoigne d'une corrélation importante entre les propriétés A et B.

Si A et B représentent une même propriété, $C_{AA}(\tau)$ est appelé fonction d'autocorrélation :

$$\begin{aligned} C_{AA}(\tau) &= \langle A(0).A(\tau) \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} A(\mathbf{p}, \mathbf{q}; 0) A(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \tau) f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{p} d\mathbf{q} \end{aligned} \quad (\text{IV.5.2.})$$

Suivant la nature du système et de la propriété étudiée, A variera plus ou moins rapidement. Ainsi, les fonctions d'autocorrélation seront un moyen de mesurer la dépendance des fluctuations de A avec le temps.

Pour évaluer $C_{AA}(\tau)$, nous devrions partir d'un ensemble statistique d'états initiaux, résoudre les équations de mouvement pour le système considéré et calculer la corrélation de la propriété A sur cet ensemble statistique. Pour le calcul pratique de ces fonctions d'autocorrélation, nous profiterons de l'hypothèse ergodique c'est-à-dire que pour un processus aléatoire stationnaire, un grand nombre d'observations faites sur un seul système à N instants arbitraires présente les mêmes propriétés statistiques que celles issues de l'observation de N systèmes d'un même ensemble au

même instant. Le calcul numérique des fonctions de corrélation sur le temps est dès lors réalisé par une moyenne sur le temps :

$$\begin{aligned} C_{AA}(\tau) &= \langle A(0).A(\tau) \rangle \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t)A(t+\tau)dt \end{aligned} \quad (\text{IV.5.3.})$$

Le temps d'observation, T , devra être suffisamment long pour que les résultats des équations (IV.5.2.) et (IV.5.3.) soient identiques.

Les équations de mouvement sont résolues pas à pas. Ainsi, nous disposerons d'une série discrète de valeurs pour A à différents temps, multiple de Δt , l'intervalle de temps entre deux itérations. L'intégrale (IV.5.3.) de la fonction de corrélation se transforme donc en une somme moyennée de points discrets :

$$\begin{aligned} C_{AA}(n\Delta t) &= \langle A(0)A(n\Delta t) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N-n} A(t_i)A(t_i + n\Delta t) \end{aligned} \quad (\text{IV.5.4.})$$

où N est le nombre total d'observations réalisées en considérant chaque point discret d'une trajectoire comme l'origine d'une nouvelle trajectoire pour le système. Il est important de remarquer que lorsque n est petit, $N-n$ augmente, ce qui signifie que la qualité statistique de $C_{AA}(\tau)$ est de moins en moins bonne à long terme.

2) La transformée de Fourier [IV.19.,IV.20.]

La transformée de Fourier fournira un outil mathématique permettant d'extraire les fréquences caractéristiques d'un composé à partir d'un signal mesuré durant un certain laps de temps. Bien que le processus mesuré soit une fonction continue du temps, il est en pratique échantillonné à des intervalles de temps discrets. Nous calculerons la transformée de Fourier à partir de cet ensemble discret de points.

La transformée de Fourier discrète peut être représentée de manière générale par un ensemble de M points comme :

$$S(k\Delta\omega) = \sum_{n=0}^{M-1} C(n\Delta t) \exp(-i2\pi(k\Delta\omega)(n\Delta t)) \quad (\text{IV.5.5.})$$

$$\text{où } \Delta\omega = \frac{1}{M\Delta t}$$

$C(n\Delta t)$ et $S(k\Delta\omega)$ représentent respectivement les points du domaine de temps et les points correspondants du domaine des fréquences. Il apparaît que M multiplications complexes sont nécessaires pour calculer chaque point $S(k\Delta\omega)$. Pour avoir une résolution suffisante, il est nécessaire dans certains cas d'avoir plusieurs milliers de points, le temps de calcul devient donc rapidement important. Cooley et Turkey ont mis au point, en 1965, un algorithme appelé "Fast Fourier Transform" (FFT) qui permet de réduire considérablement le nombre d'opérations. Leur idée est de diviser les données du domaine de temps $C(n\Delta t)$ en deux séries $C_p(n\Delta t)$ et $C_i(n\Delta t)$ composées des termes pairs et impairs :

$$\begin{aligned} C_p(n\Delta t) &= C(0), C(2\Delta t), \dots, C(2j\Delta t) \\ C_i(n\Delta t) &= C(\Delta t), C(3\Delta t), \dots, C((2j-1)\Delta t) \end{aligned} \quad (\text{IV.5.6.})$$

où $j = 0, 1, 2, \dots, N$

La transformée de Fourier discrète de chacune des séries est construite comme suit:

$$S_p(k\Delta\omega) = \sum_{j=0}^N C_p(2j\Delta t) \exp\left(-i2\pi \frac{k}{2N\Delta t} 2j\Delta t\right) \quad (\text{IV.5.7a.})$$

$$S_i(k\Delta\omega) = \sum_{j=0}^N C_i((2j-1)\Delta t) \exp\left(-i2\pi \frac{k}{2N\Delta t} 2j\Delta t\right) \quad (\text{IV.5.7b.})$$

où $j = 0, 1, 2, \dots, N$

Dans la somme de l'équation (IV.5.5.), les termes pairs et impairs peuvent être séparés en :

$$S(k\Delta\omega) = S_p(k\Delta\omega) + S_i(k\Delta\omega) \exp\left(i\pi \frac{k}{N}\right) \quad (\text{IV.5.8.})$$

$S_p(k\Delta\omega)$ et $S_i(k\Delta\omega)$ sont des fonctions périodiques en N tel que $S_p(k\Delta\omega) = S_p((k+N)\Delta\omega)$ et $S_i(k\Delta\omega) = S_i((k+N)\Delta\omega)$, on peut observer que,

$$S((k+N)\Delta\omega) = S_p(k\Delta\omega) - S_i(k\Delta\omega) \exp\left(i\pi \frac{k}{N}\right) \quad (\text{IV.5.9.})$$

Ainsi, la transformée de Fourier discrète de $2N$ points peut être construite à partir de deux ensembles de N points via les équations (IV.5.8.) et (IV.5.9.). Ceci réduit le nombre de multiplication de $(2N)^2$ à $2(N)^2$. Si N correspond à une puissance de 2, le processus peut être répété jusqu'à ce que

chaque ensemble ne contienne plus qu'un seul point. Le nombre total de multiplication se réduira alors à $2N \log_2(2N)$.

Si M points sont soumis à l'algorithme de la FFT, le spectre de fréquences n'en comportera alors que $M/2$. La résolution des fréquences $\Delta\omega$ est déterminée par la longueur totale de la simulation et vaut $1/M\Delta t$. La fréquence maximale qui peut être observée après FFT, connue sous le nom de fréquence de Nyquist ω_N , est déterminée par l'intervalle de temps et vaut $1/2\Delta t$.

Si le temps de simulation ne correspond pas exactement à un nombre entier de ses périodes caractéristiques, il en résulte un spectre de fréquences faisant apparaître des bandes latérales (composantes additionnelles de fréquence) et une estimation moins bonne de la fréquence. Nous donnerons un exemple dans le paragraphe suivant. Afin de minimiser l'apparition de ces bandes latérales (Figure (IV.5.2.)), nous utiliserons une fonction dont la caractéristique est de présenter peu ou pas de bandes latérales supplémentaires dans le spectre des fréquences après TF mais elle réduit légèrement l'amplitude des pics. La fonction que nous avons utilisé est connue sous le nom de fonction de Hanning et s'écrit comme :

$$H(n\Delta t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \frac{2\pi(n\Delta t)}{T_c} \quad (\text{IV.5.10.})$$

où T_c correspond temps de la simulation ($M\Delta t$).

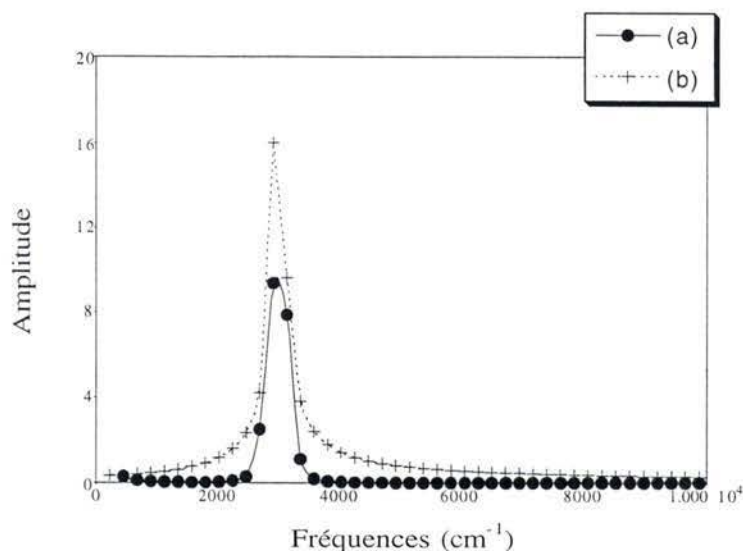


Figure IV.5.2. : Transformée de Fourier discrète d'une fonction périodique tronquée avant transformation en $t = 19.5 T$ (a) avec la fonction de Hanning, (b) sans la fonction de Hanning.

3) Estimation des fréquences.

Pour les molécules diatomiques, nous estimons les fréquences de vibration par simple transformée de Fourier des longueurs de liaison relevées au cours du temps. Dans le cas des molécules triatomiques pour lesquelles plusieurs fréquences de vibration se superposent, nous préférons calculer tout d'abord la fonction d'autocorrélation des vitesses des paramètres géométriques (m) :

$$C_{vv}(n\Delta t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N-n} \sum_{j=1}^m v_j(t_i) v_j(t_i + n\Delta t) \quad (\text{IV.5.11.})$$

où $t_i + n\Delta t \leq N\Delta t$ (temps de simulation total).

et ensuite nous extrayons les fréquences de vibration par la transformée de Fourier de ces fonctions d'autocorrélation :

$$S(k\Delta\omega) = \sum_{n=1}^{N/2} C_{vv}(n\Delta t) \exp(-i2\pi(k\Delta\omega)(n\Delta t)) \quad (\text{IV.5.12.})$$

Lors de simulations dynamiques, l'intervalle de temps est très petit, de l'ordre de l'unité atomique, le plus couramment $\Delta t = 3 \text{ u.a.}$. Nous

savons que le produit de l'unité atomique d'énergie multiplié par l'unité atomique de temps est égal à la constante de Planck divisé par 2π . Ce qui nous donne une valeur de $2.4189 \cdot 10^{-17}$ secondes pour l'unité atomique de temps.

Lorsque nous déterminons les fréquences de vibration des molécules diatomiques, le nombre total d'itérations est de 2048. Ceci donne lieu à une résolution très faible, $\Delta\omega = 224.40 \text{ cm}^{-1}$. Afin d'évaluer correctement la fréquence, nous ajustons les paramètres d'une gaussienne aux points obtenus par FFT. Nous obtenons ainsi une bonne estimation de la fréquence. Prenons par exemple une fréquence de 3000 cm^{-1} , ce qui correspond à l'ordre de grandeur des fréquences des molécules que nous étudierons par la suite. Nous fixons l'intervalle de temps à 3 u.a. et nous faisons varier le nombre total d'itérations. Les fréquences obtenues sont données dans le tableau (IV.5.1.). Lorsque nous prenons 2048 points, l'erreur est de 1 cm^{-1} , ce qui est acceptable. Le tableau reprend aussi les fréquences obtenues pour la même oscillation mais sans la fonction de Hanning, nous n'éliminons donc plus les bandes latérales. L'estimation des fréquences est nettement moins bonne. Lors de nos calculs, cette fonction de Hanning est clairement nécessaire.

Nombre d'itérations	Résolution $\Delta\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Fréquence ^(a) $\text{(cm}^{-1}\text{)}$	Fréquence ^(b) $\text{(cm}^{-1}\text{)}$
512	897.60	3007.4	3000.0
1024	448.80	2998.0	3079.4
2048	224.40	3001.1	2974.6
4096	112.20	2999.5	3017.9
8192	56.100	3000.1	2999.2
16384	28.050	3000.0	3001.0

Tableau IV.5.1. : Fréquence de vibration estimée par FFT avec la fonction de Hanning (a) et sans celle-ci (b).

Pour avoir une résolution suffisante pour l'estimation des fréquences de vibration superposées, nous doublerons le nombre de points

pour la FFT c'est-à-dire 4096. Puisque nous calculons les fréquences à partir de la fonction d'autocorrélation des vitesses des paramètres géométriques, qui divise le nombre de points par 2, notre simulation dynamique devra en comporter $2 * 4096$ c'est-à-dire 8192 itérations. Nous avons généré une oscillation à partir de la superposition de trois sinusoïdes de 1600 cm^{-1} , 3500 cm^{-1} et 3800 cm^{-1} . Le tableau (IV.5.2.) donne les résultats obtenus pour une FFT comportant de 512 à 16384 points. Les fréquences obtenues à partir de 4096 itérations sont bonnes, l'erreur est inférieure à 1 cm^{-1} .

Nombre d'itérations	Fréquence 1 (cm^{-1})	Fréquence 2 (cm^{-1})	Fréquence 3 (cm^{-1})
512	/	/	/
1024	1596.9		3653.0
2048	1600.6		3653.1
4096	1600.5	3500.4	3800.5
8192	1599.9	3500.2	3799.7
16384	1600.0	3499.9	3800.0

Tableau IV.5.2. : Fréquences de vibration estimées par FFT avec la fonction de Hanning.

V. FRÉQUENCES DE VIBRATION PAR LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE.

Dans ce chapitre, nous caractérisons les dynamiques moléculaires de Car-Parrinello et de Born-Oppenheimer. La première permet de maintenir les électrons dans l'état fondamental en leur appliquant les mêmes équations de mouvement que celles utilisées pour les noyaux. Dans la seconde, un cycle SCF est mené à chaque itération afin d'obtenir l'état fondamental correspondant à la nouvelle géométrie.

En pratique, nous avons étudié cinq molécules diatomiques (H_2 , N_2 , F_2 , HF et CO) et deux molécules triatomiques (CO_2 et H_2O). Pour le premier type de dynamique, nous avons analysé l'influence de plusieurs paramètres, tout d'abord la taille de la base d'ondes planes, ensuite la masse fictive et enfin l'intervalle de temps. Pour le second type de dynamique, seul l'intervalle de temps a été testé. En effet, puisque le comportement des fonctions de base gaussiennes est bien connu et que la masse fictive n'intervient pas dans ce type de dynamique, aucun test sur ces variables n'est nécessaire. Nous étudierons tout d'abord la dynamique moléculaire de Car-Parrinello et ensuite celle de Born-Oppenheimer. Nous terminerons par les conclusions.

V.1. La dynamique moléculaire de Car-Parrinello.

Nous allons tout d'abord tester l'influence de la taille de la base d'ondes planes sur la longueur de liaison optimisée et la fréquence de vibration des molécules diatomiques pour un volume déterminé de la cellule unité. Lors du processus de minimisation, le nombre d'ondes planes influence les choix de l'intervalle de temps, Δt , et de la masse fictive, μ , gouvernant la convergence, nous aborderons le problème. Ensuite, pour les calculs de dynamique moléculaire, nous choisirons une taille adéquate de la base d'ondes planes et nous analyserons successivement l'influence de μ et de Δt sur l'estimation des fréquences de vibration de l'ensemble des molécules.

V.1.A. L'effet de la taille de la base.

Afin d'étudier la performance de la taille de la base d'ondes planes, nous avons fixé la dimension de la cellule unité à $10 \text{ u.a.} \times 10 \text{ u.a.} \times 10 \text{ u.a.}$ pour toutes les molécules diatomiques sauf pour F_2 où la longueur est

portée à 16 u.a. dans la direction parallèle à l'axe de la liaison. Nous avons utilisé les pseudopotentiels de Bachelet et al. [V.1.] pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène. Tandis que pour l'hydrogène et le fluor, nous avons choisi ceux de Troulliers et al. [V.2.] puisqu'ils sont plus adéquats pour l'estimation des longueurs de liaison et des fréquences des molécules de H_2 , F_2 et HF que ceux de Bachelet et al.. Les calculs ont été menés avec le programme QMDCP [V.3.].

La figure (V.1.1.) reprend le nombre d'ondes planes en fonction de l'énergie de cutoff, E_{cut} , pour les deux tailles de la cellule unité. Nous constatons aisément que le nombre d'ondes planes augmente rapidement en fonction de l'énergie de cutoff. Or ce nombre d'ondes planes influence directement le nombre d'opérations nécessaire pour le calcul et donc le temps de calcul requis. Par exemple, le nombre d'opérations pour construire la matrice hermitienne est de N_{PW}^2 où N_{PW} est le nombre d'ondes planes considéré pour représenter chaque fonction d'onde monoélectronique. Le calcul de "l'accélération des coefficients" d'une seule fonction d'onde est proportionnel à N_{PW}^2 . Au total, $N_B.N_{PW}^2$ opérations sont donc nécessaires pour le calcul de "l'accélération" des fonctions d'onde si N_B est le nombre d'orbitales atomiques occupées. L'intégration des équations de mouvement pour les états électroniques requiert $N_B.N_{PW}$ opérations. Il est donc indispensable de faire un compromis entre la qualité du résultat et le temps de calcul requis.

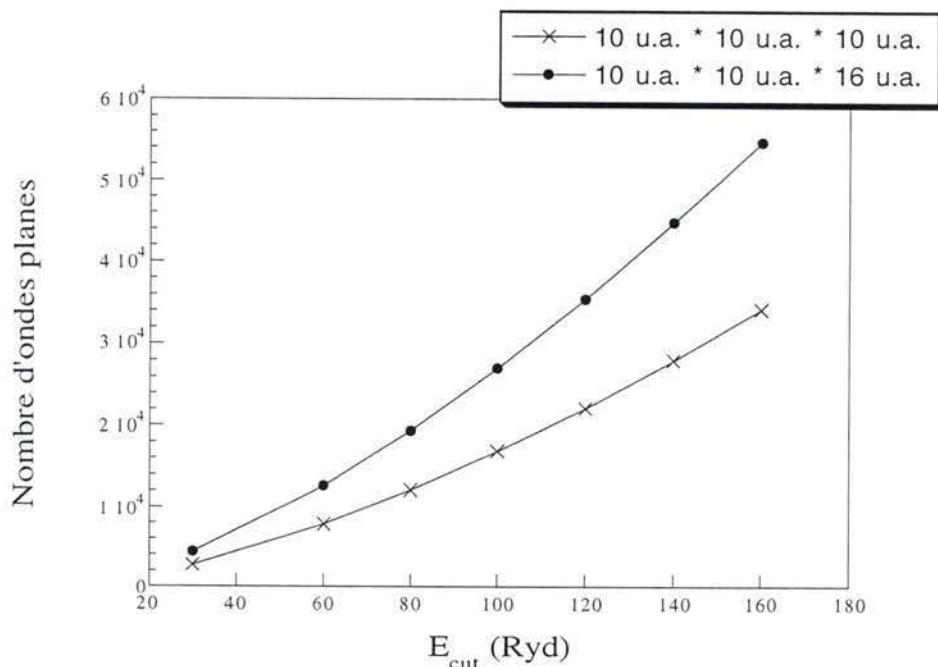


Figure V.1.1. : Nombre d'ondes planes en fonction de l'énergie de cutoff pour deux tailles de cellule unité (10 u.a. * 10 u.a. * 10 u.a. et 10 u.a. * 10 u.a. * 16 u.a.) en $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$.

Lors de la minimisation des fonctions d'onde monoélectroniques, le choix des paramètres Δt et μ est important (Equation (II.11.16.)). Typiquement, Δt et μ valent respectivement 3 u.a. et 500 u.a.. Le rapport $\Delta t/\mu$ est très important. Il conditionne le compromis entre précision et efficacité. Lorsque le nombre d'ondes planes considéré augmente, le rapport doit être plus petit, sinon le calcul ne converge plus vers le minimum énergétique. Par exemple pour une énergie de cutoff de 100 Ryd, μ doit être augmenté à 700 u.a. pour nos calculs sur les molécules diatomiques.

Nous pouvons l'expliquer de la manière suivante. Le gradient de la fonction d'onde est régi par l'hamiltonien de Kohn-Sham. Or, les potentiels de Hartree et d'échange-corrélation contribuent à l'hamiltonien de Kohn-Sham et dépendent de la densité de charge générée par les fonctions d'onde électroniques. Puisque les fonctions d'onde évoluent lors de la procédure d'optimisation "suivant la plus forte pente", ces potentiels varient. Les potentiels sont recalculés lorsque le nouvel ensemble des fonctions d'onde a été généré et ils mènent à un nouvel hamiltonien de Kohn-Sham. Ainsi l'évolution des coefficients vers leur valeur stationnaire s'accompagne d'une évolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham vers une solution autocohérente. Nous illustrons ceci dans la figure (V.1.2.). Chaque flèche

continue entre x et x' correspond à un seul hamiltonien de Kohn-Sham où la densité de charge reste fixée. Par contre, les coefficients $\{c_i\}$ sont modifiés. Ensuite l'hamiltonien de Kohn-Sham est ajusté avec la nouvelle densité de charge issue des nouveaux coefficients $\{c_i\}$. Cette modification est indiquée par les flèches discontinues allant de x' à $(x+1)$.

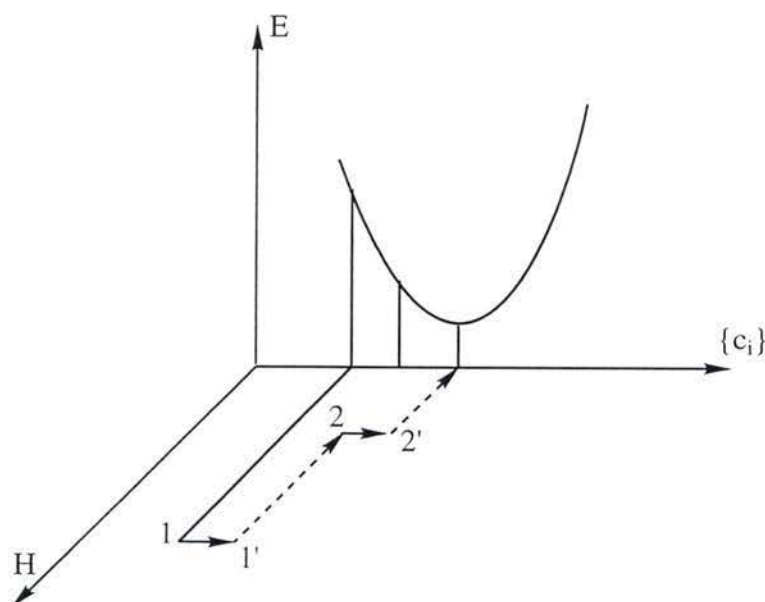


Figure V.1.2. : Schéma illustrant l'évolution des coefficients $\{c_i\}$ vers l'état stationnaire.

Idéalement, après un certain nombre d'itérations, nous obtenons la solution autocohérente de l'hamiltonien de Kohn-Sham et la valeur de l'énergie totale minimale. Si le rapport $\Delta t/\mu$ est trop grand, les potentiels de Hartree et d'échange-corrélation changeront de manière trop brusque et le calcul risque de ne pas converger. La figure (V.1.3.) schématise cette instabilité. La difficulté majeure provient du potentiel de Hartree V_H (Tableau (II.11.1.)). V_H est proportionnel à $\rho(\mathbf{G})/G^2$ où $\rho(\mathbf{G})$ est la transformée de Fourier de la densité de charge. Ainsi pour les petits vecteurs de l'espace de Fourier, une faible variation de $\rho(\mathbf{G})$ peut donner lieu à une grande modification du potentiel. Puisque ces changements n'entrent pas en ligne de compte pendant la variation de $\{c_i\}$, ils peuvent mener à une augmentation importante de l'énergie. D'autre part, lorsque l'énergie de cutoff augmente, le nombre de vecteurs de l'espace de Fourier devient plus important et de nombreuses modifications de la densité de charge $\rho(\mathbf{G})$ pour de grands vecteurs \mathbf{G} peuvent entraîner un changement suffisamment important des potentiels de Hartree et d'échange-corrélation pour rendre le processus instable.

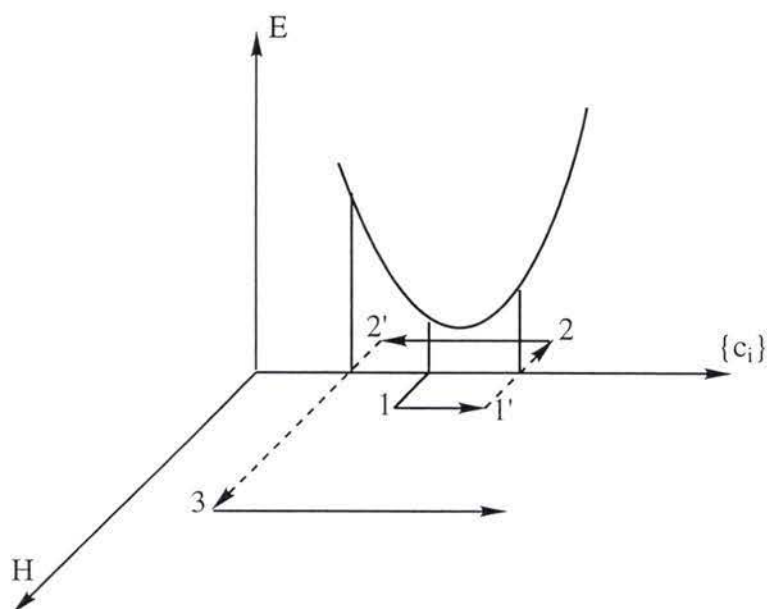


Figure V.1.3. : Schéma illustrant l'évolution des coefficients $\{c_i\}$ lors d'une instabilité due à un rapport $\Delta t/\mu$ trop grand.

La figure (V.1.4.) présente l'erreur relative en pour cent sur la longueur de la liaison calculée par rapport à la valeur expérimentale en fonction du nombre d'ondes planes. De manière générale, elle diminue lorsque la taille de la base d'ondes planes augmente. Pour des E_{cut} de 80 Ryd et de 100 Ryd, l'erreur sur la longueur de liaison des molécules diatomiques est inférieure à de 2% sauf pour H_2 où elle vaut 4%. Les valeurs obtenues à ces E_{cut} semblent correspondre au début de la convergence.

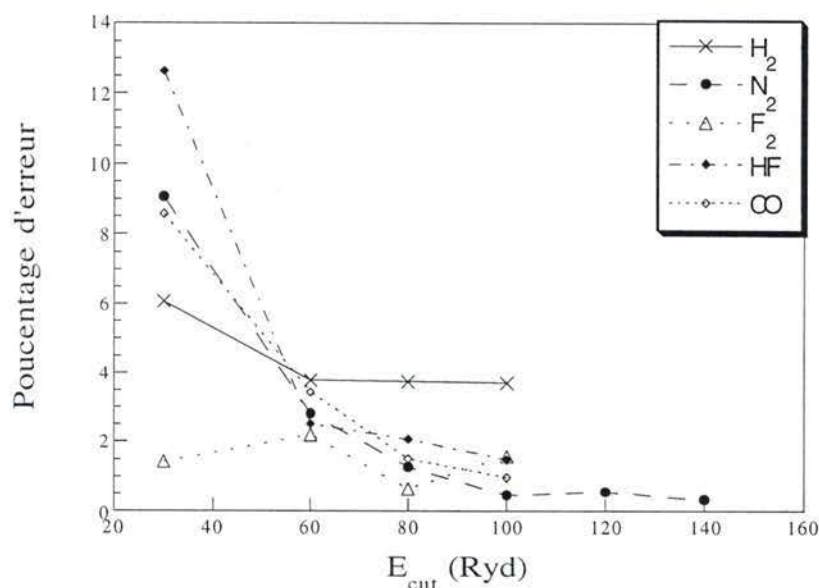


Figure V.1.4. : Erreur relative (en %) sur la longueur de liaison par rapport à la valeur expérimentale en fonction de l'énergie de cutoff pour les différentes molécules diatomiques.

Des observations similaires peuvent être faites concernant les fréquences de vibration (Figure (V.1.5.)). Le programme de Car-Parrinello qui est à notre disposition ne calculant pas directement la dérivée seconde de l'énergie totale par rapport à la position d'équilibre, nous avons estimé les fréquences de vibration de la manière suivante : l'énergie totale des molécules diatomiques est calculée pour une dizaine de longueurs de liaison se situant autour de l'équilibre (-0.04 \AA à $+0.04 \text{ \AA}$). A partir de ces différentes valeurs, nous avons ajusté les paramètres d'un polynôme du second degré. Les fréquences de vibration sont déterminées à partir de la dérivée seconde de la courbe lissée. L'écart entre ces fréquences de vibration et les valeurs expérimentales harmoniques tourne autour de 10 % sauf pour F_2 où il vaut 20 %. Dans ce dernier cas, la fréquence de vibration est toujours difficile à estimer correctement comme nous le verrons ultérieurement lors de la comparaison entre nos résultats et ceux obtenus à partir de différentes méthodes *ab initio* telles que Hartree-Fock, post Hartree-Fock ou de la fonctionnelle de la densité tenant compte du gradient de la densité (Tableaux (V.1.4.) à (V.1.6.)). Rappelons également que des erreurs intrinsèques à la méthodologie utilisée subsistent.

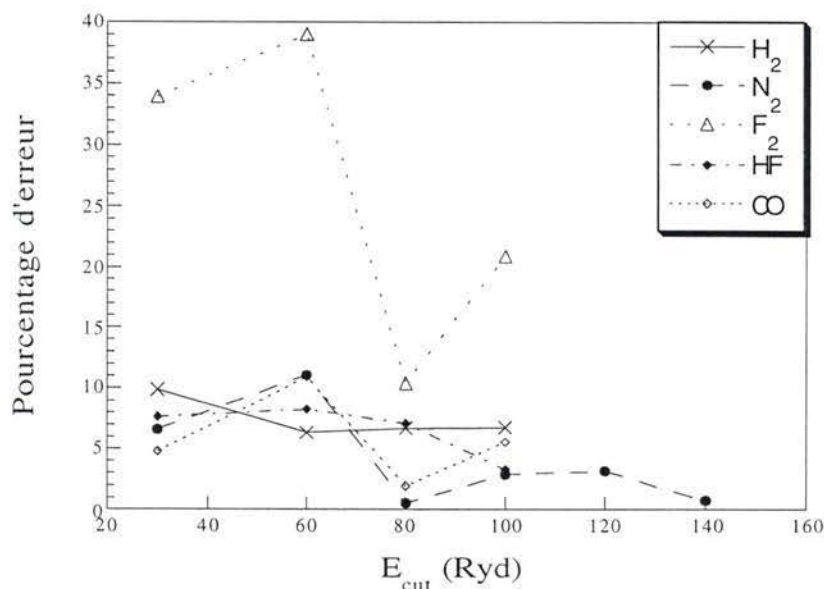


Figure V.1.5. : Erreur relative (en %) sur la fréquence de vibration par rapport à la valeur harmonique expérimentale en fonction de l'énergie de cutoff pour les différentes molécules diatomiques.

V.1.B. Analyse des géométries optimisées.

Les géométries optimisées des cinq molécules diatomiques et des deux molécules triatomiques sont reprises dans les tableaux (V.1.1.) et (V.1.2.). Les chiffres entre parenthèses sont les écarts en pour cent par rapport aux valeurs expérimentales. L'optimisation des paramètres géométriques des molécules dans le schéma LDA utilisant une base d'ondes planes a été faite par une procédure de type "la plus forte pente" (CP-SD). Nous avons également déterminé les géométries optimisées en méthode Hartree-Fock (HF) avec différentes bases de fonctions gaussiennes (STO-3G [V.4.], 6-31G et 6-31G(d,p) [V.5.]). Le manque de corrélation électronique de la technique HF a été corrigé en adoptant les schémas post Hartree-Fock (MP2 et CCSD(T)). Nous avons aussi eu recours à la théorie DFT-LDA utilisant deux types de fonctions de base gaussiennes (6-31G(d,p) et 6-311G(2d,2p) [V.6.]) et de deux schémas DFT tenant compte de la correction du gradient de la densité (DFT-BLYP et DFT-B3LYP) en base 6-31(d,p). Le programme GAUSSIAN 94 [V.7.] a été utilisé pour ces différents calculs.

1) Les molécules diatomiques [V.8.]

En comparant les résultats de la fonctionnelle de la densité en approximation locale utilisant une base d'ondes planes où l'énergie de cutoff vaut 80 Ryd (CP-SD PW(80 Ryd)) et ceux obtenus avec une énergie de cutoff de 100 Ryd (CP-SD PW(100 Ryd)), nous pouvons remarquer que la différence entre les longueurs de liaison optimisées est inférieure à 1 %, excepté pour la molécule de fluor (2 %). La comparaison entre la procédure LDA utilisant d'une part une base d'ondes planes (CP-SD PW(100 Ryd) et d'autre part, une base de fonctions gaussiennes (DFT-LDA 6-31G(d,p)), montre un bon accord. La différence maximale entre les valeurs est inférieure à 1 %. L'erreur existant entre ces valeurs est due essentiellement à la limitation des bases. En effet, la sensibilité aux effets de limitation des bases peut être confirmée par les valeurs de longueurs de liaison obtenues en LDA avec la fonction de base de gaussiennes 6-311G(2d,2p). Pour les deux schémas (CP-SD PW et DFT-LDA 6-31G(d,p)), l'erreur par rapport aux valeurs expérimentales est comprise entre + 0.010 Å et + 0.027 Å, à l'exception de F₂ où la différence vaut - 0.025 Å. Lors du calcul DFT-LDA 6-311G(2d,2p), les longueurs de liaison diminuent, la différence se réduit jusqu'à 0.016 Å. Cet effet est particulièrement significatif pour les molécules possédant des liaisons multiples comme N₂ et CO.

Les méthodes de la fonctionnelle de la densité qui tiennent compte du gradient de la densité (DFT-BLYP et DFT-B3LYP) et qui utilisent une base de fonctions de gaussiennes (6-31G(d,p)) fournissent également des longueurs de liaison trop longues par rapport aux valeurs expérimentales. Par contre, en méthode de Hartree-Fock, elles sont trop courtes de 1 à 2 % sauf pour F₂, une fois de plus mal représentée, avec une erreur de presque 5 %. Cette déficience est due à l'absence de corrélation électronique. Les valeurs se réduisent encore si nous augmentons la flexibilité de la base en ajoutant des fonctions de polarisation (d,p). Si nous tenons compte de la corrélation électronique, par les schémas MP2 et CCSD(T), les longueurs de liaison sont alors surestimées jusqu'à 3 %. Par contre, pour H₂, elle reste toujours sous-estimée. La comparaison de ces résultats et de ceux issus des méthodes DFT incluant la correction du gradient de la densité, montre que l'erreur est du même ordre de grandeur pour une molécule donnée.

Longueur de liaison (Å)		H ₂	N ₂	F ₂	HF	CO
Expérience		0.742	1.098	1.412	0.917	1.128
CP-SD	PW	0.770	1.112	1.421	0.936	1.145
	(80 Ryd)	(3.7)	(1.3)	(0.6)	(2.1)	(1.5)
	PW	0.769	1.103	1.390	0.931	1.139
	(100 Ryd)	(3.6)	(0.4)	(-1.6)	(1.5)	(1.0)
HF	STO-3G	0.712	1.134	1.315	0.955	1.145
		(-4.0)	(3.3)	(-6.7)	(4.1)	(1.5)
	6-31G	0.730	1.089	1.413	0.921	1.131
		(-1.6)	(-0.8)	(0.1)	(0.4)	(0.3)
	6-31G(d,p)	0.733	1.078	1.345	0.900	1.114
		(-1.2)	(-1.8)	(-4.7)	(-1.8)	(-1.2)
MP2	6-31G	0.737	1.154	1.503	0.947	1.177
		(-0.7)	(5.1)	(6.4)	(3.3)	(4.3)
	6-31G(d,p)	0.734	1.131	1.421	0.921	1.151
		(-1.1)	(3.0)	(0.6)	(0.4)	(2.0)
CCSD(T)	6-31G(d,p)	0.738	1.120	1.443	0.921	1.148
		(-0.5)	(2.0)	(2.2)	(0.4)	(1.8)
DFT-LDA	6-31G(d,p)	0.765	1.112	1.389	0.934	1.142
		(3.1)	(1.3)	(-1.6)	(1.8)	(1.2)
	6-311G(2d,2p)	0.766	1.096	1.388	0.930	1.129
		(3.2)	(-0.2)	(-1.7)	(1.4)	(0.1)
DFT-BLYP	6-31G(d,p)	0.747	1.118	1.434	0.936	1.150
		(0.7)	(1.8)	(1.6)	(2.1)	(1.9)
DFT-B3LYP	6-31G(d,p)	0.743	1.105	1.403	0.925	1.138
		(0.0)	(0.6)	(-0.6)	(0.9)	(0.9)

Tableau V.1.1. : Longueurs de liaison des molécules diatomiques en Å. Les chiffres entre parenthèses représentent l'erreur relative (en %) par rapport aux valeurs expérimentales. Les valeurs expérimentales sont issues de la référence [V.9.] et les références incluses.

2) Les molécules triatomiques [V.10.]

Pour ces molécules, l'énergie de cutoff a été fixée à 80 Ryd et les pseudopotentiels utilisés sont ceux de Bachelet et al. [V.1.].

Pour ces molécules triatomiques, l'accord général entre les résultats LDA utilisant une base d'ondes planes et ceux utilisant la base de fonctions gaussiennes 6-31G(d,p), est bon. Il est de l'ordre de 1%.

Le schéma DFT, incluant ou non le gradient de la densité, surestime les valeurs de longueurs de liaison mais par contre sous-estime l'angle de valence de H₂O. Les erreurs par rapport aux valeurs expérimentales sont de l'ordre de 0 à 2 % pour les distances interatomiques et de 0 à -2 % pour l'angle de valence de H₂O.

La procédure Hartree-Fock donne des longueurs de liaison trop courtes (~ -1.5 %) mais l'inclusion de la corrélation électronique via les schémas MP2 et CCSD(T) en augmente les valeurs d'environ 1 % par rapport aux données expérimentales. Les angles de liaison estimés par les méthodes MP2 et CCSD(T) présentent le meilleur accord avec les valeurs expérimentales.

		CO ₂	H ₂ O	
		R (Å)	R (Å)	θ (°)
Expérience		1.162 ^a	0.959 ^b	103.9 ^b
CP-SD	PW(80 Ryd)	1.176 (1.2)	0.982 (2.4)	102.2 (-1.6)
HF	6-31G(d,p)	1.143 (-1.6)	0.947 (-1.3)	105.5 (1.5)
MP2	6-31G(d,p)	1.180 (1.6)	0.969 (1.0)	104.0 (0.1)
CCSD(T)	6-31G(d,p)	1.177 (1.3)	0.971 (1.0)	103.9 (0.0)
DFT-LDA	6-31G(d,p)	1.173 (0.9)	0.977 (1.9)	103.6 (-0.3)
DFT-BLYP	6-31G(d,p)	1.183 (1.8)	0.980 (2.2)	102.7 (-1.2)
DFT-B3LYP	6-31G(d,p)	1.169 (0.6)	0.969 (1.0)	103.7 (-0.2)

Tableau V.1.2. : Longueurs de liaison en Å et angles de valence en degré des molécules triatomiques. Les chiffres entre parenthèses représentent l'erreur relative (en %) par rapport aux valeurs expérimentales issues des références [V.11.-V.12.] et les références incluses.

V.1.C. L'effet de la masse fictive.

Pour étudier l'influence de la masse fictive sur l'estimation des fréquences de vibration des molécules diatomiques et triatomiques, nous avons fixé l'intervalle de temps, Δt , à 3 u.a. et fait varier la masse fictive, μ , de 300 u.a. à 900 u.a. par pas de 200. La simulation dynamique débute à partir d'une configuration initiale différente de la géométrie optimisée. Les longueurs de liaison sont modifiées d'environ 0.05 u.a. et les angles de valence sont plus ou moins ouverts de 5°. Cette géométrie de départ est située dans l'état électronique fondamental. Lors de la simulation dynamique, le système évolue librement. Nous obtenons un mouvement oscillant (Figure (V.1.6.)) pour lequel les vibrations se répètent périodiquement durant plusieurs périodes sans aucun changement de fréquence et d'amplitude.

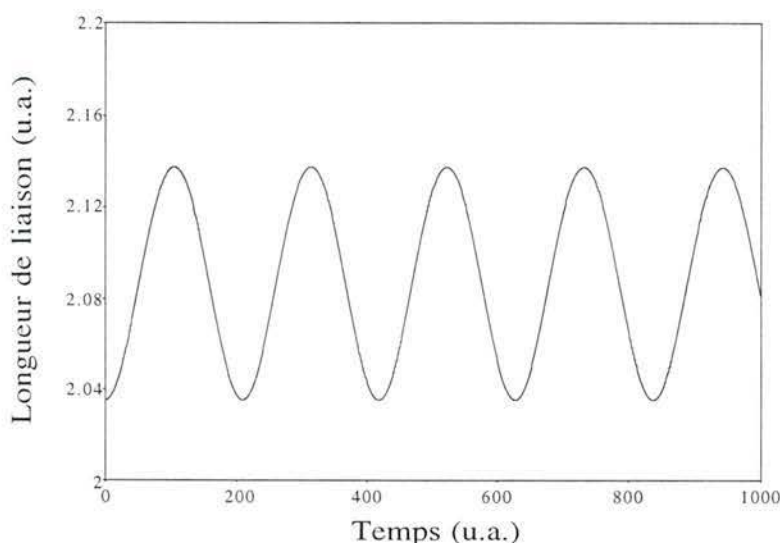


Figure V.1.6. : Oscillations obtenues pour la molécule N_2 calculées en dynamique moléculaire de Car-Parrinello pour une masse fictive de 500 u.a. et un intervalle de temps de 3 u.a. ($E_{\text{cut}} = 100$ Ryd).

Rappelons qu'à partir de ces oscillations, pour les molécules diatomiques, nous estimons les fréquences de vibration par simple transformée de Fourier des longueurs de liaison relevées au cours du temps. Dans le cas des molécules triatomiques, pour lesquelles plusieurs fréquences de vibration se superposent, nous calculons la fonction d'autocorrélation des vitesses. Les fréquences de vibration en sont extraites par transformation de Fourier.

Si nous traçons sur un graphe la fréquence de vibration en fonction de la masse fictive (Figures (V.1.7.) et (V.1.8.)), on observe une relation linéaire dans l'intervalle de masse fictive étudié. Lorsque la masse fictive augmente, la fréquence de vibration diminue. Ce phénomène est dû à un couplage entre le mouvement des électrons et des ions. Il en résulte un transfert d'énergie des mouvements nucléaires vers les degrés de liberté électroniques. Si nous examinons la température moyenne du système lors de l'étude dynamique, on constate qu'elle diminue lorsque la masse fictive augmente. Sachant que la température du système est fonction de l'énergie cinétique des noyaux, nous pouvons donc conclure que l'énergie cinétique classique des ions diminue. Le couplage montré par la réduction de l'énergie cinétique des ions conduit à une sous-estimation des fréquences de vibration ioniques.

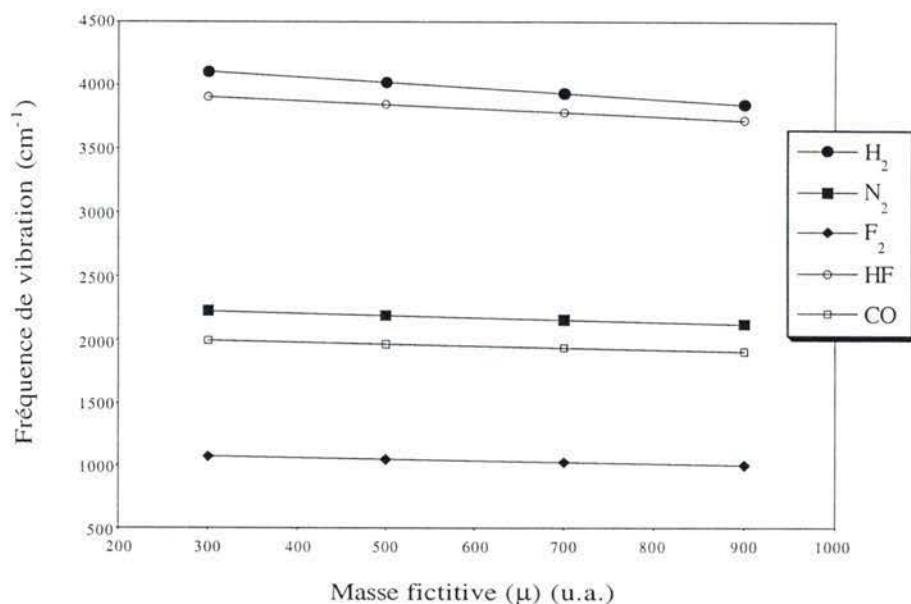


Figure V.1.7. : Fréquences de vibration (en cm^{-1}) des molécules diatomiques calculée à partir de la dynamique moléculaire de Car-Parrinello en fonction de la masse fictive (en u.a.) ($\Delta t = 3$ u.a. et $E_{\text{cut}} = 100$ Ryd).

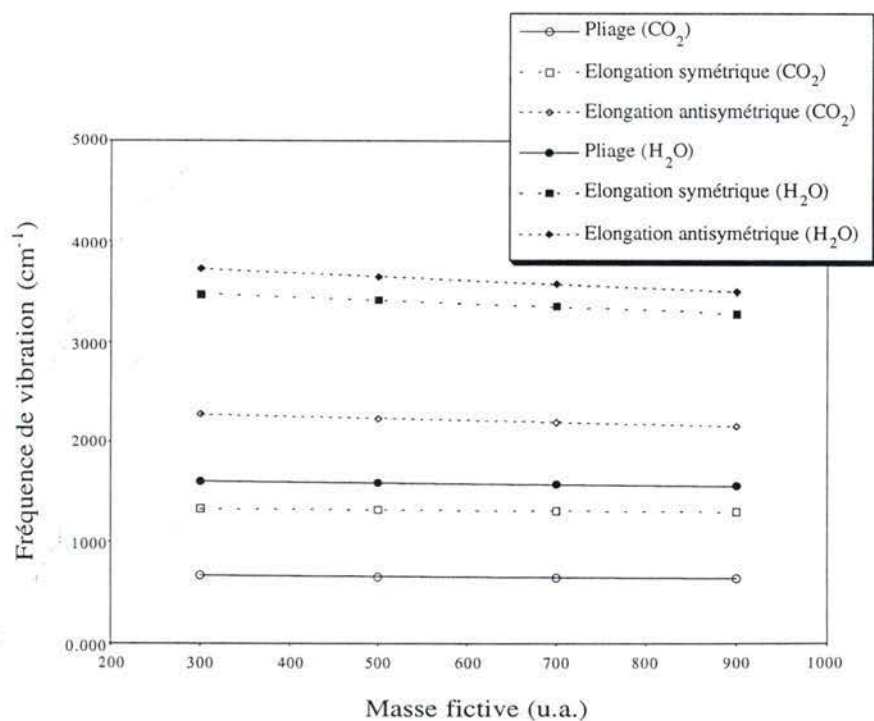


Figure V.1.8. : Fréquences de vibration (en cm^{-1}) des molécules triatomiques calculée à partir de la dynamique moléculaire de Car-Parrinello en fonction de la masse fictive (en u.a.) ($\Delta t = 3$ u.a. et $E_{\text{cut}} = 80$ Ryd).

Afin de mieux analyser ces transferts d'énergie, nous avons réalisé l'une ou l'autre simulation très longue (plus de 20 000 itérations) et nous avons remarqué que les électrons ne semblent jamais gagner beaucoup d'énergie cinétique. Leur énergie fluctue simplement autour d'une valeur moyenne. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que les électrons oscillent à une certaine fréquence autour de la véritable trajectoire de Born-Oppenheimer. Ce n'est pas un véritable mouvement physique où la condition de conservation de l'énergie serait :

$$\frac{1}{2} M_A \sum_A \dot{\mathbf{R}}_A^2 + E_{KS}[\{\mathbf{R}_A\}; \{c_i\}]_{\{c_i\}_{BO}} = \text{cte} \quad (\text{V.1.1.})$$

Dans notre problème, la condition de conservation de l'énergie s'écrit plutôt :

$$\frac{1}{2} \mu \sum_i \dot{c}_i^2 + \frac{1}{2} M_A \sum_A \dot{\mathbf{R}}_A^2 + E_{KS}[\{\mathbf{R}_A\}; \{c_i\}] = \text{cte} \quad (\text{V.1.2.})$$

L'énergie cinétique classique des orbitales de Kohn-Sham n'a aucune relation avec l'énergie cinétique quantique et est souvent référée comme une pseudo-énergie cinétique. La constance de la relation (V.1.2.) ne peut être interprétée physiquement. Cependant, tant que la pseudo-énergie cinétique reste négligeable par rapport à la somme de l'énergie cinétique ionique et l'énergie de Kohn-Sham, nous pouvons admettre que :

$$\frac{1}{2} M_A \sum_A \dot{\mathbf{R}}_A^2 + E_{KS}[\{\mathbf{R}_A\}; \{c_i\}] \approx \text{cte} \quad (\text{V.1.3.})$$

La grande différence entre les équations (V.1.1.) et (V.1.3.) est que le terme d'énergie potentielle dans la première implique que les fonctions d'onde monoélectroniques correspondent aux fonctions propres de l'hamiltonien, tandis que dans la seconde, cette condition n'est plus imposée. Ceci est une forme du théorème de Hellmann-Feynman abordé dans le chapitre précédent dans le paragraphe IV.3.B.. Cependant ces différences peuvent être minimisées et les trajectoires du problème fictif peuvent approcher les véritables trajectoires physiques si certaines conditions sont satisfaites comme nous le montrons ci-après.

Il est nécessaire que la simulation débute avec les paramètres électroniques correspondant aux fonctions propres de l'hamiltonien et avec des vitesses initiales, $\{\dot{c}_i\}$ nulles. Les électrons démarrent donc au

minimum du puits de potentiel pour la géométrie considérée, ceci est désigné par $\{c_i\}_{BO}^{\{R_A\}}$. Au cours de la simulation, les ions bougent, les électrons dévient du minimum; les forces agissant sur les électrons sont dirigées de manière à ramener les électrons vers le $\{c_i\}_{BO}^{\{R_A\}}$. Ainsi, les trajectoires électroniques oscillent autour du minimum du puits de potentiel avec une fréquence, ω_e . Les ions quant à eux bougent à une fréquence de l'ordre de $0 < \omega_p < \omega_{p,max}$. Si la condition $\omega_e \gg \omega_{p,max}$ est satisfaite, les électrons oscilleront plusieurs fois autour des $\{c_i\}_{BO}^{\{R_A\}}$ durant l'échelle de temps caractéristique du mouvement ionique. A cette échelle de temps, les électrons appartiendront en moyenne aux $\{c_i\}_{BO}^{\{R_A\}}$. De plus, s'il n'y a pas de transfert d'énergie entre les systèmes ioniques et électroniques, les électrons resteront autour des $\{c_i\}_{BO}^{\{R_A\}}$ avec une énergie cinétique constante et la condition de conservation de l'énergie de l'équation (V.1.2.) équivaldra approximativement celle de l'équation (V.1.1.). Les ions suivent une trajectoire physique tandis que les électrons obéissent à une dynamique adiabatique.

Une étude menée par Pastore et al [V.13.] sur la différence entre les forces issues d'un calcul dynamique de Car-Parrinello, F_{CP} , ou d'un calcul dynamique de type Born-Oppenheimer, F_{BO} , montre de très petites différences de l'ordre de 10^{-4} u.a. (Figure (V.1.7.)). Le système étudié est un cristal de silicium, la masse fictive est posée à 300 u.a. et l'intervalle de temps vaut 13 u.a..

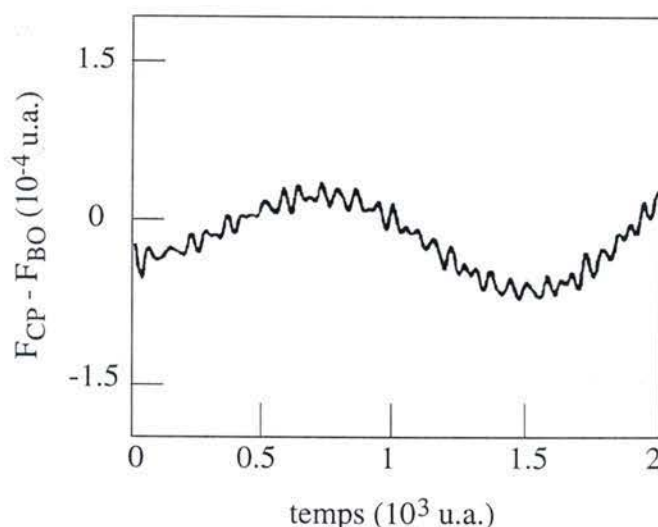


Figure V.1.7. : Différences entre les forces F_{CP} et F_{BO} issues de la publication de Pastore et al. [V.13.].

Ces différences entre forces oscillent à deux fréquences principales. La plus rapide est due à la dynamique intrinsèque des électrons, tandis que la plus lente vient de la composante du mouvement électronique à la fréquence ionique, suite à un faible couplage entre le mode purement électronique et le mode purement ionique.

Signalons dès à présent que les valeurs de fréquence de vibration issues d'un calcul dynamique de Car-Parrinello (Tableaux (V.1.4.) à (V.1.6.)), seront des valeurs extrapolées pour une masse fictive de 0 u.a.. Grâce à cette extrapolation, nous espérons supprimer les effets du couplage entre les électrons et les ions et reproduire le mouvement adiabatique de Born-Oppenheimer.

V.1.D. L'effet de l'intervalle de temps.

Dans ce paragraphe, nous étudions l'influence de l'intervalle de temps sur l'estimation des fréquences de vibration des molécules. Nous avons fait varier l'intervalle de temps de 1 à 4 u.a. et fixé la masse fictive à 500 u.a.. La simulation dynamique a été menée de la même manière que lors de l'étude de l'influence de la masse fictive. Le tableau (V.1.3.) présente les fréquences obtenues pour N_2 .

Δt (u.a.)	Fréquence (cm^{-1})
1	2193.3
2	2193.7
3	2193.4
4	2193.8

Tableau V.1.3. : Fréquences de vibration estimées par une procédure dynamique pour N_2 pour une masse fictive fixée à 500 u.a. et $E_{cut} = 100$ Ryd.

Vu les faibles différences entre les valeurs, nous concluons que l'intervalle de temps n'influence pas l'estimation de la fréquence de vibration.

Pour une masse fictive posée à 500 u.a., nous n'avons pas pu effectuer de calculs avec des Δt supérieurs à 4 u.a.. Nous émettons

l'hypothèse que le rapport $\Delta t^2/\mu$, intervenant dans les équations de mouvement, est trop grand. Pour vérifier l'hypothèse, nous avons entrepris de nouvelles simulations dynamiques en posant la masse fictive à 300 et à 700 u.a. et nous avons fait varier Δt comme dans le cas $\mu = 500$ u.a.. Ici aussi, la fréquence de vibration ne semble pas être influencée par le Δt . Mais pour une masse fictive posée à 300 u.a., le calcul n'a pas été possible avec un Δt fixé à 4 u.a., tandis que pour la masse fictive posée à 700 u.a., nous avons pu obtenir une valeur pour $\Delta t = 5$ u.a. mais plus pour un $\Delta t = 6$ u.a.. On confirme donc qu'au-delà d'un certain rapport $\Delta t^2/\mu$, la simulation n'évolue plus correctement. Payne et al. [V.14.] et Yeh et al. [V.15.] ont fourni une explication à ce rapport $\Delta t^2/\mu$ limite. Ils l'attribuent à la stabilité de l'algorithme de Verlet.

Pour simplifier l'étude du rapport limite $\Delta t^2/\mu$, considérons les atomes au repos. Puisque nous sommes proches de la trajectoire de Born-Oppenheimer, ϕ_i est proche de ζ_i , vecteur propre de l'hamiltonien, et s'exprime :

$$\phi_i(\mathbf{r}, t) = \zeta_i + \sum_{\alpha \neq i} \delta_\alpha(t) \zeta_\alpha \quad (\text{V.1.5.})$$

où $\delta_\alpha(t)$ est un coefficient infinitésimal. Substituons l'équation (V.1.5.) dans l'équation (IV.2.3.) et retenons uniquement les termes en δ_α , nous obtenons :

$$\delta_\alpha(t + \Delta t) = 2\delta_\alpha(t) - \delta_\alpha(t - \Delta t) - \frac{\Delta t^2}{\mu} [\varepsilon_\alpha - \varepsilon_0] \quad (\text{V.1.6.})$$

où les ε_i correspondent aux les valeurs propres de l'hamiltonien.

Dans l'analyse de stabilité standard [V.16.], un facteur constant de croissance g est introduit à chaque itération, ainsi :

$$\delta_\alpha(t + n\Delta t) = g \delta_\alpha(t + (n-1)\Delta t) \quad (\text{V.1.7.})$$

La substitution de cette équation (V.1.7.) dans (V.1.6.) mène à

$$g^2 - 2g + 1 + \frac{\Delta t^2}{\mu} [\varepsilon_\alpha - \varepsilon_i] = 0 \quad (\text{V.1.8.})$$

La valeur absolue de g doit être comprise entre 0 et 1 afin que les fonctions d'onde soient les plus proches possibles des fonctions d'onde exactes. Ainsi g vaudra 1 lorsque :

$$\frac{\Delta t^2}{\mu} [\varepsilon_\alpha - \varepsilon_i] - 2 = \pm 2 \quad (\text{V.1.9.})$$

Pour que g ne soit pas supérieur à 1, l'intervalle de temps doit remplir la condition :

$$\Delta t \leq \frac{2\mu^{1/2}}{[\varepsilon_\alpha - \varepsilon_0]^{1/2}} \quad (\text{V.1.10.})$$

La plus grande valeur possible pour Δt pour assurer la stabilité des $\{\phi_i\}$ est ainsi fonction de la différence entre les valeurs propres des orbitales inoccupées les plus hautes en énergie et des orbitales occupées les plus basses en énergie. Pour mener une simulation physique stable, la masse fictive et l'intervalle de temps sont choisis selon les conditions :

$$\omega_{p,\max} \ll \omega_e < 2\pi \sqrt{\frac{(\varepsilon_{\max} - \varepsilon)}{\mu}} < \frac{2\pi}{\Delta t} \quad (\text{V.1.11.})$$

Remarquons que si la masse fictive augmente, l'intervalle de temps pourra prendre des valeurs plus grandes. Les instabilités de l'hamiltonien de Kohn-Sham expliquées précédemment pour le schéma d'optimisation "suivant la plus forte pente" affectent aussi le facteur $\Delta t^2/\mu$.

V.1.E. Analyse des fréquences de vibration issues de la dynamique moléculaire.

Après avoir parlé de l'influence des paramètres Δt et μ propres à la dynamique de Car-Parrinello, nous comparons les fréquences extrapolées à la masse fictive nulle issues de cette méthode avec celles déterminées par d'autres méthodes théoriques. Les tableaux (V.1.4.), (V.1.5.) et (V.1.6.) reprennent respectivement les fréquences obtenues pour les molécules diatomiques (H_2 , N_2 , F_2 , HF , CO), ainsi que CO_2 et H_2O . Pour les valeurs expérimentales, nous distinguons les fréquences de vibration mesurées et harmoniques. En effet, la courbe d'énergie potentielle n'est plus parabolique lorsque l'on s'éloigne du noyau. Les fréquences de vibration mesurées intègrent naturellement ces effets anharmoniques. Lors de nos calculs statiques, nous estimons les fréquences de vibration dans l'approximation harmonique. Pour une étude comparative plus approfondie, il est donc nécessaire d'extraire la composante harmonique de la valeur mesurée.

1) Les molécules diatomiques [V.8.1]

Par la méthode CP-MD, les fréquences de vibration de H_2 , N_2 , HF et CO sont sous-estimées par rapport aux valeurs harmoniques. Cet écart se réduit néanmoins si nous comparons ces valeurs aux fréquences de vibration mesurées. Dans le cas de F_2 et HF, la fréquence est surestimée.

Nous constatons un bon accord entre les résultats de la méthode DFT-LDA utilisant des ondes planes (CP-MD PW) et ceux de la méthode DFT-LDA utilisant une base de fonctions gaussiennes. La différence est comprise entre 0.1 % pour HF et 6 % pour CO. Comme lors de l'analyse des longueurs de liaison, les calculs effectués en DFT-LDA avec des fonctions gaussiennes 6-311G(2d,2p) montrent que les différences sont dues à la limitation de la base.

Les fréquences de vibration harmoniques obtenues à partir des méthodes conventionnelles de la chimie quantique telles que Hartree-Fock et post Hartree-Fock (MP2 et CCSD(T)) respectent les tendances attendues lorsque nous les comparons aux valeurs expérimentales. Les résultats Hartree-Fock sont fortement surestimés de 5% pour H_2 à 35 % pour F_2 . La prise en compte de la corrélation électronique rapproche les résultats des valeurs expérimentales, l'erreur est comprise entre -8 % et +9 % en MP2 et entre -4 % et +1 % en CCSD(T). Nous n'observons pas de tendance spécifique pour les résultats issus de l'approche DFT tenant compte du gradient de la densité (DFT-BLYP et DFT-B3LYP). Ils ne semblent guère meilleurs que les calculs menés en approximation locale. Les erreurs sont du même ordre de grandeur que pour les techniques post Hartree-Fock.

Fréquence de vibration (cm ⁻¹)		H ₂	N ₂	F ₂	HF	CO
Expérience	harmonique	4401	2360	923	4139	2170
	mesurée	4160	2331	891	3962	2143
CP-MD	PW(100 Ryd)	4118	2282	1106	3999	2040
		(-6)	(-3)	(+20)	(-3)	(-6)
HF	STO-3G	5481	2670	1677	4474	2463
		(+25)	(+13)	(+81)	(+8)	(+13)
	6-31G	4644	2661	1141	4135	2286
		(+6)	(+13)	(+24)	(0)	(+5)
	6-31G(d,p)	4635	2758	1245	4493	2439
		(+5)	(+17)	(+35)	(+8)	(+12)
MP2	6-31G	4539	1959	894	3789	1922
		(+3)	(-17)	(-3)	(-8)	(-11)
	6-31G(d,p)	4609	2174	1008	4143	2101
CCSD(T)	6-31G(d,p)	4505	2342	890	4177	2154
		(+2)	(-1)	(-4)	(+1)	(-1)
	6-31G(d,p)	4223	2397	1087	4005	2166
DFT-LDA	6-31G(d,p)	(-4)	(+2)	(+18)	(-3)	(0)
		4183	2386	1053	4009	2181
	6-311G(2d,2p)	(-5)	(+1)	(+14)	(-3)	(+0.5)
DFT-BLYP	6-31G(d,p)	4392	2336	990	3920	2106
		(0)	(-1)	(+7)	(-5)	(-3)
DFT-B3LYP	6-31G(d,p)	4466	2457	1065	4088	2209
		(+1)	(+4)	(+15)	(-1)	(+2)

Tableau V.1.4. : Fréquences de vibration des molécules diatomiques en cm⁻¹.

Les valeurs expérimentales sont issues de la référence [V.17.] et les références incluses. Le nombre entre parenthèses est l'erreur relative (en %) par rapport à la fréquence de vibration harmonique expérimentale.

2) Les molécules triatomiques [V.10.]

Les fréquences de vibrations calculées concordent avec les valeurs harmoniques expérimentales. Les fréquences calculées par la dynamique moléculaire de Car-Parrinello (CP-MD) sont inférieures à la valeur expérimentale harmonique à l'exception du mode de pliage de CO₂. Nous observons un certain désaccord entre les méthodes LDA/6-31G(d,p) et CP-MD. Nous l'attribuons à la qualité des bases utilisées.

La négligence de la corrélation électronique dans l'approche Hartree-Fock nous donne des fréquences de vibration surestimées d'au moins 6 %. Lorsque la corrélation est introduite par les schémas MP2 et CCSD(T), l'accord avec les valeurs harmoniques expérimentales est sensiblement amélioré. De manière générale, les schémas de la DFT sont meilleurs que l'approche HF et sont comparables aux techniques MP2 et CCSD(T). La fonctionnelle B3LYP semble être supérieure aux schémas LDA et BLYP, comme le confirment les travaux de J.M.L. Martin et al. [V.21.].

Fréquence de vibration (cm ⁻¹)	Pliage	Elongation symétrique	Elongation asymétrique
Expérience harmonique	673	1354	2397
Expérience mesurée	667	1333	2349
CP-MD	674 (0.1)	1346 (-0.6)	2340 (-2.4)
HF/6-31G(d,p)	746 (10.8)	1518 (12.1)	2585 (7.8)
MP2/6-31G(d,p)	636 (-5.5)	1333 (-1.6)	2448 (2.2)
CCSD(T)/6-31G(d,p)	639 (-0.5)	1345 (-0.7)	2410 (0.5)
DFT-LDA/6-31G(d,p)	621 (-7.7)	1353 (-0.1)	2447 (2.1)
DFT-BLYP/6-31G(d,p)	601 (-11)	1304 (-3.7)	2346 (-2.1)
DFT-B3LYP/6-31G(d,p)	639 (-5.0)	1372 (1.3)	2436 (1.6)

Tableau V.1.5. : Fréquences de vibration de CO₂ en cm⁻¹. Les valeurs expérimentales sont issues des références [V.18.,V.20.] et les références incluses. Le nombre entre parenthèses représente l'erreur relative (en %) par rapport à la fréquence de vibration harmonique expérimentale.

Fréquence de vibration (en cm^{-1})	Pliage	Elongation symétrique	Elongation asymétrique
Expérience harmonique	1648	3832	3943
Expérience mesurée	1595	3657	3756
CP-MD	1632 (-1.0)	3569 (-6.9)	3833 (-2.8)
HF/6-31G(d,p)	1826 (10.8)	4075 (6.3)	4193 (6.3)
MP2/6-31G(d,p)	1736 (5.3)	3771 (1.6)	3912 (-0.8)
CCSD(T)/6-31G(d,p)	1741 (5.6)	3726 (-2.8)	3856 (-2.2)
DFT-LDA/6-31G(d,p)	1645 (0.2)	3650 (-4.7)	3781 (-4.1)
DFT-BLYP/6-31G(d,p)	1683 (2.1)	3566 (-7.0)	3688 (-6.5)
DFT-B3LYP/6-31G(d,p)	1713 (3.9)	3726 (-2.8)	3848 (-2.4)

Tableau V.1.6. : Fréquences de vibration de H_2O en cm^{-1} . Les valeurs expérimentales sont issues des références [V.19.,V.20.] et les références incluses. Le nombre entre parenthèses représente l'erreur relative (en %) par rapport à la fréquence de vibration harmonique expérimentale.

V.2. La dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer.

Suite aux limites de la méthode de dynamique moléculaire de Car-Parrinello, par exemple la nécessité d'un intervalle de temps très petit, nous avons voulu tester les qualités de la dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer prônée par Gibson et al. [V.22.]. Pour réaliser ce type de dynamique, nous avons modifié plusieurs sous-routines du programme GAUSSIAN 94. Ces modifications consistent d'une part à remplacer la partie optimisation de géométrie par les équations de mouvements et d'autre part à permettre au système de gagner de l'énergie pendant le mouvement des atomes, ce qui est interdit lors des optimisations de géométrie.

Nous optimisons les fonctions d'onde par un cycle SCF après le déplacement des atomes. Dans ce type de dynamique, la notion de masse

fictive n'intervient pas. Le seul paramètre à tester est donc l'intervalle de temps.

Nous avons choisi d'effectuer nos calculs en méthode Hartree-Fock avec une base STO-3G pour tester la méthodologie de dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer.

V.2.A. L'effet de l'intervalle de temps.

Afin de minimiser le temps de calcul, nous avons mené nos simulations dynamiques sur la molécule d'hydrogène. Comme lors des simulations dynamiques de Car-Parrinello, la configuration initiale est différente de la géométrie optimisée. La longueur de liaison est réduite d'environ 0.05 u.a.. Nous avons donc fait varier l'intervalle de temps de 2 à 54 u.a. et avons déterminé la fréquence de vibration. Le nombre total d'itérations est de 2048. Lors des simulations en dynamique moléculaire de Car-Parrinello, nous avons fait varier l'intervalle de temps de 1 à 5 u.a. seulement, suite à la contrainte supplémentaire imposée le rapport $\Delta t^2/\mu$. Les résultats issus des simulations sont donnés dans le tableau (V.2.1.).

Δt (u.a.)	Fréquence (cm^{-1})
2	5476 (± 3.73)
3	5476 (± 1.39)
4	5476 (± 0.80)
5	5477 (± 0.98)
6.7	5480 (± 0.48)
13.5	5507 (± 0.38)
27.0	5583 (± 0.66)
54.0	6012 (± 0.19)

Tableau V.2.1. : Fréquences de vibration (en cm^{-1}) estimées pour H_2 en méthode Hartree-Fock et en base STO-3G pour différents intervalles de temps. La valeur entre parenthèses représente l'erreur (en cm^{-1}) sur l'estimation de la fréquence.

Pour de faibles variations de l'intervalle de temps de 2 à 5 u.a., la fréquence de vibration reste pratiquement constante. Par contre, si nous le modifions de manière importante par exemple de 6.7 à 54 u.a., la fréquence de vibration augmente nettement. Ceci peut s'expliquer simplement par le fait que les forces doivent être réajustées à chaque instant. Lorsque l'intervalle de temps est très petit, les forces sont pratiquement inchangées entre deux itérations ce qui n'est plus le cas pour des valeurs plus grandes. Le tableau (V.1.4.) explicite ce fait, lorsque le Δt est fixé à 3 u.a., la force varie d'environ 1 % entre deux itérations. Par contre lorsque l'intervalle de temps est porté à 27 u.a., la variation de force est beaucoup plus importante entre deux itérations.

Itérations	$\Delta t = 3$ u.a.		$\Delta t = 27$ u.a.	
	Longueur de liaison	Force	Longueur de liaison	Force
1	0.6857	0.031156	0.6857	0.031156
2	0.6859	0.030953 (0.6)	0.6988	0.015171 (51)
3	0.6862	0.030547 (1.3)	0.7182	-0.006387(142)
4	0.6867	0.029935 (2)	0.7350	-0.023040 (72)
5	0.6873	0.029851 (0.3)	0.7421	-0.029592 (28)

Tableau V.2.2. : Forces agissant sur H_2 calculées en méthode Hartree-Fock et en base STO-3G lors des cinq premières itérations pour deux intervalles de temps 3 et 27 u.a.. Les longueurs de liaison et les forces sont respectivement exprimées en Å et Hartree/Bohr. La différence en pour cent entre les forces de l'itération i et $i-1$ est donnée entre parenthèses.

La fréquence de vibration de la molécule d'hydrogène estimée à partir de la constante de force dans la géométrie optimisée vaut 5481 cm^{-1} . Cette dernière ne correspond pas exactement à la fréquence estimée par calcul dynamique qui est de 5476 cm^{-1} . Dans le calcul statique, nous obtenons une valeur tout à fait harmonique, par contre dans le second, puisque la longueur de liaison oscille autour de la valeur optimisée, les forces calculées ne sont plus strictement harmoniques et comprennent une partie d'anharmonicité.

V.2.B. Analyse des fréquences de vibration issues de la dynamique moléculaire.

Comme pour les simulations en dynamique moléculaire de Car-Parrinello, nous avons choisi un intervalle de temps de 3 u.a. pour les molécules diatomiques. Par contre pour les molécules triatomiques, nous l'avons fixé à 5 u.a., mais dans tous les cas, le nombre d'itérations est de 2048. Ces choix permettent de maintenir une bonne évaluation des fréquences sans augmenter le nombre d'itérations. Pour toutes les molécules, les fréquences de vibrations estimées à partir du calcul dynamique moléculaire sont légèrement inférieures à la fréquence estimée par calcul statique.

Molécule		Fréquence (statique)	Fréquence (dynamique)
H ₂		5481	5476
N ₂		2670	2665
F ₂		1677	1675
HF *		4474	4469
CO		2463	2459
CO ₂	Pliage	566	565
	Elongation symétrique	1435	1435
	Elongation asymétrique	2536	2530
H ₂ O	Pliage	2170	2169
	Elongation symétrique	4140	4139
	Elongation asymétrique	4391	4389

Tableau V.1.4. : Fréquences de vibration (cm⁻¹) calculées à partir de la constante de force (statique) ou à partir d'une simulation dynamique (dynamique) en méthode Hartree-Fock et en base STO-3G.

* $\Delta t = 4$ u.a.

V.3. Conclusions.

Malgré le recours à l'approximation des pseudopotentiels, il est nécessaire d'utiliser un grand nombre d'ondes planes pour représenter correctement les fonctions d'onde monoélectroniques des molécules contenant des atomes de la seconde période. De manière générale, les calculs menés par la méthode de la fonctionnelle de la densité surestiment les longueurs de liaison. Les résultats issus des procédures utilisant une base d'ondes planes et celles utilisant une base de fonctions gaussiennes nous donnent des résultats concordants. La méthode Hartree-Fock quant à elle sous-estime les longueurs de liaison, mais celles-ci diminuent et deviennent inférieures aux valeurs expérimentales lorsque l'on introduit de la corrélation via les schémas MP2 et CCSD(T). Elles sont de meilleure qualité que par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La dynamique moléculaire de Car-Parrinello nécessite un choix judicieux de la masse fictive et de l'intervalle de temps. La masse fictive doit être la plus petite possible afin d'éviter le couplage entre le mouvement des électrons et celui des ions. Pour supprimer ce couplage, nous avons effectué plusieurs calculs avec des masses fictives comprises entre 300 u.a. et 1000 u.a. et nous extrapolons par une relation linéaire les fréquences de vibration à une masse fictive nulle. L'intervalle de temps doit être suffisamment petit et il dépend de la masse fictive choisie. Nous devons aussi tenir compte d'un rapport minimum $\Delta t^2/\mu$. Sur la gamme des Δt possibles, l'estimation de la fréquence ne semble pas être influencée. La dynamique de Born-Oppenheimer confirme cette observation. Par contre pour des intervalles de temps plus grands, la fréquence est largement surestimée, ceci est dû à la variation trop importante de la force au cours d'une itération.

Les fréquences de vibration estimées à partir des méthodes tenant compte de la corrélation, tant DFT que post Hartree-Fock telle que MP2 et CCSD(T), sont inférieures aux valeurs harmoniques expérimentales. Les méthodes post Hartree-Fock sont de meilleure qualité. Par contre la théorie Hartree-Fock est la méthode qui estime le plus mal les fréquences de vibration, et les surestime largement.

Bien que les chimistes théoriciens ne changeront pas leurs habitudes pour l'estimation des fréquences de vibration, il nous est apparu intéressant

de caractériser et d'estimer la validité de la technique de dynamique moléculaire de Car-Parrinello qui est largement utilisée pour étudier les systèmes désordonnés, les surfaces et principalement les solides.

VI. ETUDE DU POLYÉTHYLÈNE ET DU POLYACÉTYLÈNE.

Ce chapitre est consacré à l'étude de modèles de chaînes de polyéthylène et de polyacétylène. Premièrement, nous allons examiner, pour ces deux polymères, la structure de bande électronique déterminée par différentes techniques telles que l'approche en Hamiltonien Effectif de Valence (VEH), la méthode Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour ces trois techniques, nous utilisons une base de fonctions gaussiennes. Avec la méthode de la fonctionnelle de la densité, nous avons également eu recours à une base d'ondes planes et à des pseudopotentiels.

Dans un second temps, l'investigation se porte sur l'optimisation de la géométrie d'une chaîne isolée de polyacétylène. Nous avons étudié l'effet des différentes techniques sur les caractéristiques structurales du polymère.

VI.1. Structures de bande électroniques.

VI.1.A. Géométrie des chaînes des polymères.

Nous avons choisi de mener nos calculs à partir de paramètres géométriques déterminés expérimentalement. Ceux-ci correspondent à la situation la plus stable. Les deux systèmes appartiennent au groupe de symétrie C_{2h} . Ils possèdent deux atomes de carbone par maille (ou cellule unité translationnelle) et adoptent la conformation totalement trans, appelée aussi trans-transoïde dans le cas du polyacétylène.

Les caractéristiques géométriques expérimentales du polyéthylène et du polyacétylène sont données dans les figures (VI.1.1.) et (VI.1.2.). Elles proviennent pour le polyéthylène de la diffraction de rayons X et ont été publiées par Kavesh et al. [VI.1.]. La géométrie du polyacétylène a été obtenue par la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire et a été tirée de la publication de Yannoni et Clarke [VI.2.].

Par convention, l'orientation tridimensionnelle de la cellule unité du polymère consiste à mettre l'axe de périodicité dans la direction Z. Le plan XZ est celui qui contient la chaîne polymère et Y est la direction perpendiculaire à ce plan.

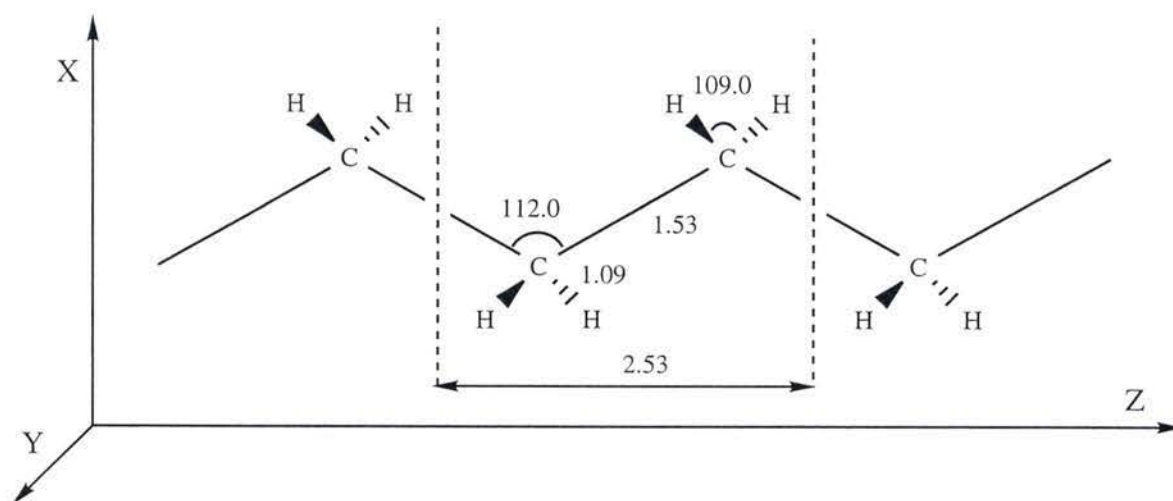


Figure VI.1.1. : Paramètres géométriques et orientation tridimensionnelle du polyéthylène, les longueurs et les angles sont respectivement en Å et en degrés.

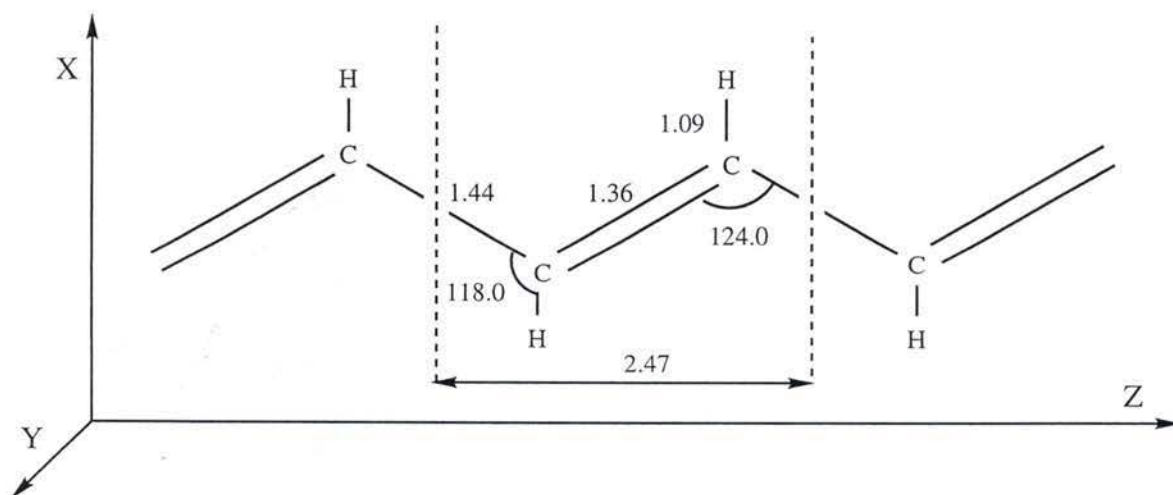


Figure VI.1.2. : Paramètres géométriques et orientation tridimensionnelle du polyacétylène, les longueurs et les angles sont respectivement en Å et en degrés.

VI.1.B. La structure de bande du polyéthylène et du polyacétylène.

Nous avons utilisé plusieurs programmes pour déterminer la structure de bande des polymères. Le tableau (VI.1.1.) reprend le nom de ces codes, la méthodologie sur laquelle ils sont basés et le type de base nécessaire pour la représentation des orbitales cristallines.

Programme	Méthode	Base	Réf.
VEH	VEH	Gaussiennes	[VI.3.]
PLH	HF	Gaussiennes	[VI.3.]
POLYXA	DFT	Gaussiennes + Auxiliaires	[VI.4.]
CP	DFT	Ondes Planes + Pseudopotentiels	[VI.5.]
CORNING	DFT	Ondes Planes + Pseudopotentiels	[VI.6.]

Tableau VI.1.1. : Nom et caractéristiques des programmes utilisés dans ce travail pour le calcul de la structure de bande des polymères.

Les programmes VEH, PLH et POLYXA développent les orbitales cristallines en combinaison linéaire de fonctions gaussiennes. Dans le code POLYXA, deux bases de fonctions auxiliaires sont nécessaires pour représenter la densité de charge et les potentiels d'échange et de corrélation. Pour les programmes CP et CORNING, une base d'ondes planes est utilisée pour exprimer les orbitales cristallines de valence et des pseudopotentiels décrivent les interactions des électrons de coeur et le potentiel nucléaire. Rappelons que les codes CP et CORNING traitent des systèmes périodiques à trois dimensions. Nous avons donc choisi des longueurs de maille suffisamment grandes dans les directions X et Y afin de mimer une chaîne isolée. Nous avons effectué plusieurs tests et nous pouvons dire que pour des longueurs de 16 u.a., les interactions entre chaînes sont évitées.

L'implémentation du calcul de la structure de bande dans le programme CP a été menée durant ce travail de doctorat. Nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus par le programme CORNING déjà testé.

Suivant le programme utilisé, nous n'avons pas pris le même nombre de points k compris entre 0 et π/a . Par défaut, les codes VEH, PLH et POLYXA en considèrent 21 dans les deux premiers cas et 8 pour le troisième. Nous avons choisi respectivement 8 et 5 points k pour les calculs faits avec les programmes CORNING et CP.

1) Le polyéthylène.

Les structures de bande du polyéthylène obtenues par les différentes méthodes théoriques et expérimentales sont données dans les figures (VI.1.3.) à (VI.1.8.).

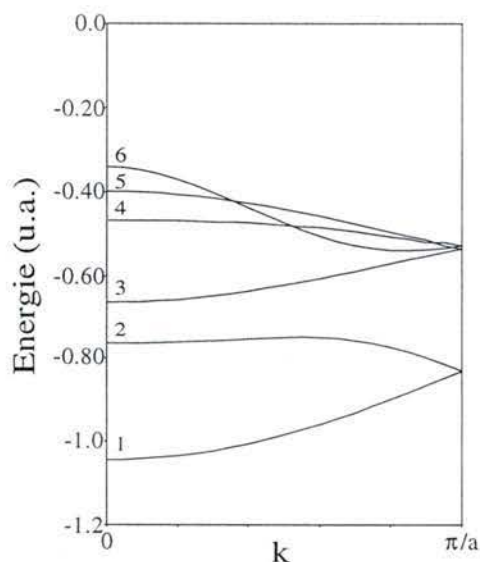


Figure VI.1.3. : Structure de bande du polyéthylène calculée par le programme VEH avec des paramètres double zêta isotropes [VI.8.].

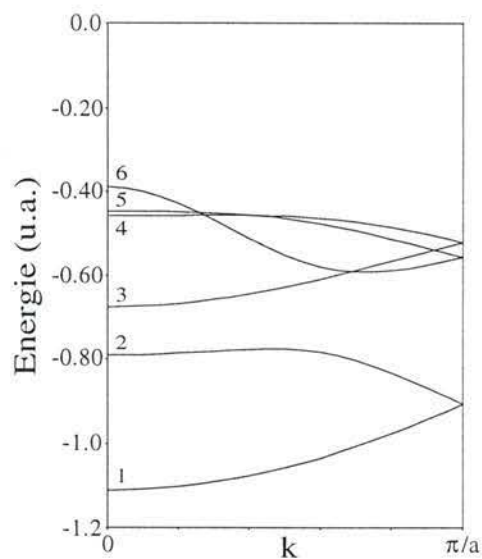


Figure VI.1.4. : Structure de bande du polyéthylène calculée par le programme PLH en base 6-31G [VI.7.].

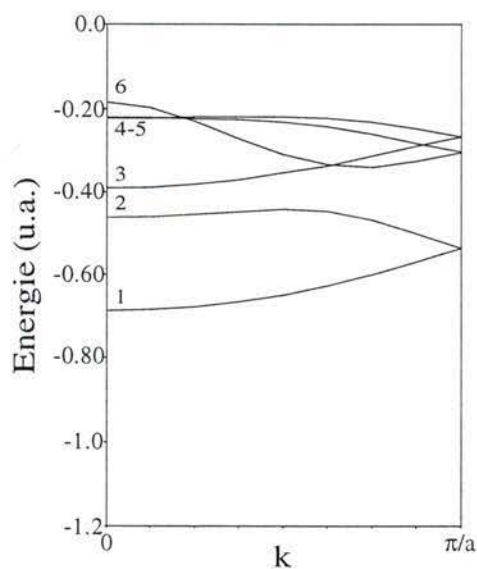


Figure VI.1.5. : Structure de bande du polyéthylène calculée par le programme POLYXA. Les bases pour les atomes de carbone et d'hydrogène correspondent respectivement aux contractions (5211/411/1) et (41/1). Les bases auxiliaires pour représenter la densité de charge et le terme d'échange et de corrélation sont pour le carbone (5,2;5,2) et pour l'hydrogène (5,1;5,1) [VI.9.].

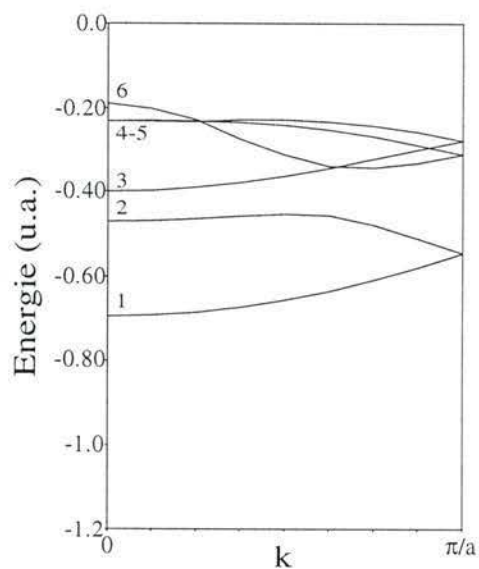


Figure VI.1.6. : Structure de bande du polyéthylène calculée par le programme CORNING. La base contient environ 15000 ondes planes par point k , et les pseudopotentiels utilisés sont ceux de Teter [VI.10.].

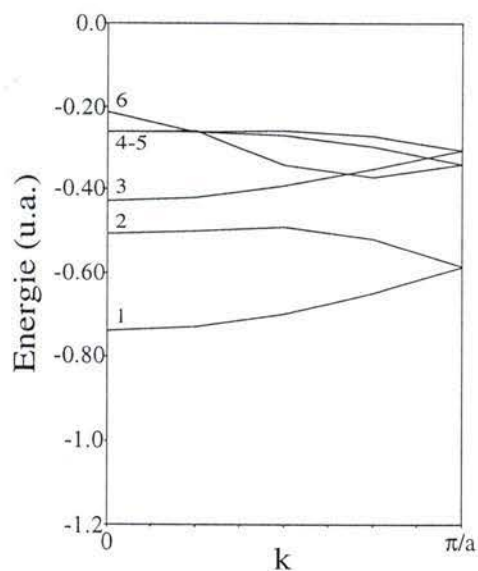


Figure VI.1.7. : Structure de bande du polyéthylène calculée par le programme CP. La base contient environ 5000 ondes planes par point k , et les pseudopotentiels utilisés sont ceux de Bachelet et al.[VI.11.].

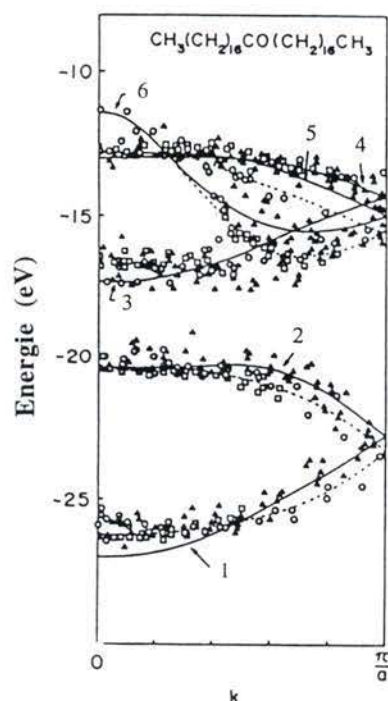


Figure VI.1.8. : Structure de bande expérimentale du polyéthylène déterminée par Ueno et al.[VI.12.]. O : pentatriacontane-18-1[VI.12.]; Δ : hexatriacontane[VI.13.-VI.14.]; ▲ : hexatriacontane[VI.15.]; □ : Langmuir-Blodgett film of Cd-arichidate[VI.13.,VI.16.]. Les lignes continues représentent les résultats théoriques de Karpfen[VI.17.]. Les lignes pointillées sont les courbes de dispersion déduites expérimentalement.

Les structures de bande obtenues par les différentes méthodes théoriques et expérimentales possèdent la même allure générale. Concernant la figure (VI.1.8.), les lignes continues qui représentent les résultats théoriques de Karpfen [VI.17.] ont été adaptées aux résultats expérimentaux en ajustant la bande 2 et en contractant par un facteur 0.8 l'ensemble des bandes. Les lignes pointillées sont les courbes de dispersion déduites expérimentalement. Les différentes valeurs présentées dans le tableau (VI.1.2.) correspondent à la largeur totale de la structure de bande (LB), la largeur des bandes 1-2 (LB_{1-2}) et 3-6 (LB_{3-6}), la bande interdite (ou gap) (E_g) et le potentiel d'ionisation (PI). Nous avons utilisé l'approximation des orbitales gelées pour calculer les potentiels d'ionisation, connue sous le nom de théorème de Koopmans. Pour les calculs tridimensionnels, nous ne donnons pas de PI car le potentiel électrostatique zéro n'est pas une quantité définie de façon univoque et donc les énergies des bandes n'ont une signification physique que comparées entre elles.

Nous remarquons, lors de l'examen du tableau (VI.1.2.) qu'il existe des tendances différentes entre les méthodes théoriques utilisées et les valeurs expérimentales. Ces différences proviennent des approximations inhérentes à chacune des approches.

	LB	LB ₁₋₂	LB ₃₋₆	PI	E _g
Expérience	0.555*	0.338 ⁺ 0.265*	0.221 ⁺ 0.246*	0.305 ⁺ 0.323*	0.324°
VEH	0.704	0.280	0.322	0.340	0.558
PLH	0.721	0.319	0.286	0.389	0.608
Polyxa	0.503	0.224	0.205	0.185	0.203
CP	0.524	0.233	0.215		0.203
Corning	0.506	0.225	0.210		0.200

Tableau VI.1.2. : Comparaison des caractéristiques de la structure de bande du polyéthylène déterminée par différentes techniques théoriques et expérimentales. Toutes les valeurs sont données en u.a..

+ méthode XPS [VI.18.]

* méthode ARUPS [VI.12.,VI.19.]

° méthode UPS [VI.20.]

En méthode Hartree-Fock, la largeur des bandes occupées est nettement plus importante que celle déterminée expérimentalement. Cette différence peut être attribuée à l'absence de corrélation électronique entre les électrons de spins opposés. L'introduction de cette correction décale toutes les bandes vers les plus hautes énergies et réduit la largeur totale de la structure de bande. Le potentiel d'ionisation est également supérieur aux valeurs données par les méthodes XPS et ARUPS. Ceci est dû au fait que l'on néglige l'effet de relaxation qui consiste en une réorganisation des nuages électroniques afin de stabiliser le système après le départ de l'électron. La largeur de la bande interdite résultant de la différence d'énergie de la LUCO et de la HOCO vaut 0.608 u.a. en méthode Hartree-Fock. Elle est nettement plus grande que la valeur expérimentale valant

0.324 u.a.. C'est également une conséquence de la méthode utilisée et du manque de corrélation électronique.

La méthode VEH donne une estimation de la bande interdite et une largeur des bandes occupées proche de celles issues de PLH. Nous pouvons imaginer que ceci est dû au fait que les potentiels sont déduits à partir des opérateurs de Fock de valence de la méthode Hartree-Fock dans le cas de molécules cibles (CH_4 , C_2H_6 , ...). Cependant, il a été constaté que la technique VEH donne une meilleure valeur pour la bande interdite expérimentale. Nous observerons et tenterons d'expliquer ce fait lors de l'étude du polyacétylène.

Les résultats issus de la technique de la fonctionnelle de la densité sont très semblables, peu importe la manière dont les orbitales cristallines sont développées. Toutes les valeurs exprimées dans le tableau (VI.1.2.) sont inférieures aux valeurs expérimentales et donc largement plus faibles que celles issues des méthodes Hartree-Fock et VEH. La sous-estimation de la bande interdite est un problème bien connu et résulte du changement dans le potentiel d'échange-corrélation (V_{xc}) lorsque le nombre d'électrons augmente d'une unité [VI.21.]. La différence de V_{xc} est appelée la discontinuité du potentiel et peut être très importante. Dans l'état fondamental d'un système isolant à N électrons, le gap est représenté par :

$$E_g = E_c - E_v = \epsilon_{N+1}^{(N+1)} - \epsilon_N^{(N-1)} \quad (\text{VI.1.1.})$$

puisque E_c est le changement d'énergie totale de l'état fondamental lorsque un électron est ajouté :

$$E_c = E_{\text{tot}}^{(N+1)} - E_{\text{tot}}^{(N)} = \epsilon_{N+1}^{(N+1)} \quad (\text{VI.1.2.})$$

et E_v est donné pour la différence d'énergie totale de l'état fondamental lorsque un électron est retiré :

$$E_v = E_{\text{tot}}^{(N)} - E_{\text{tot}}^{(N-1)} = \epsilon_N^{(N-1)} \quad (\text{VI.1.3.})$$

Si le nombre d'électrons tend vers l'infini, nous pouvons penser que l'ajout ou le retrait d'un seul électron est une modification infinitésimale de la densité et dire que les équations (VI.1.2.) et (VI.1.3.) deviennent :

$$E_c = E_{\text{tot}}^{(N+1)} - E_{\text{tot}}^{(N)} = \epsilon_{N+1}^{(N+1)} \approx \epsilon_{N+1}^{(N)} \quad (\text{VI.1.4.})$$

$$E_v = E_{\text{tot}}^{(N)} - E_{\text{tot}}^{(N-1)} = \varepsilon_N^{(N-1)} \approx \varepsilon_N^{(N)} \quad (\text{VI.1.5.})$$

Ainsi, le $E_g(\text{DFT})$ vaut :

$$E_g(\text{DFT}) = \varepsilon_{N+1}^{(N)} - \varepsilon_N^{(N)} \quad (\text{VI.1.6.})$$

C'est ainsi que la bande interdite a été déterminée dans notre travail. Perdew et Levy [VI.22.] d'une part, Sham et Schlüter [VI.23.] d'autre part ont montré qu'avec la théorie de la fonctionnelle de la densité, le potentiel d'échange-corrélation peut être discontinu, et que dans ce cas, l'ajout ou le retrait d'un électron n'est jamais négligeable. Comme nous pouvons le voir dans l'équation (VI.1.6.), la bande interdite calculée en DFT, $E_g(\text{DFT})$, ne tient pas compte de la discontinuité du potentiel d'échange-corrélation. En effet, le gap est estimé, aussi bien pour l'énergie du haut de la bande de valence, que pour l'énergie du bas de la bande de conduction, avec la même densité, où l'on remplit les états propres jusqu'au haut de la bande de valence. Des équations (VI.1.1.) et (VI.1.6.), on déduit que la bande interdite expérimentale et DFT diffèrent d'une quantité précise γ :

$$E_g = E_g(\text{DFT}) + \gamma \quad (\text{VI.1.7.})$$

La figure (VI.1.9.) illustre cette situation. Les approximations du potentiel d'échange-corrélation développées jusqu'à présent, n'ont jamais inclu une telle discontinuité dans leur formulation. La quantité γ est égale à 0 pour toutes les approximations, LDA ou celles tenant compte du gradient de la densité.

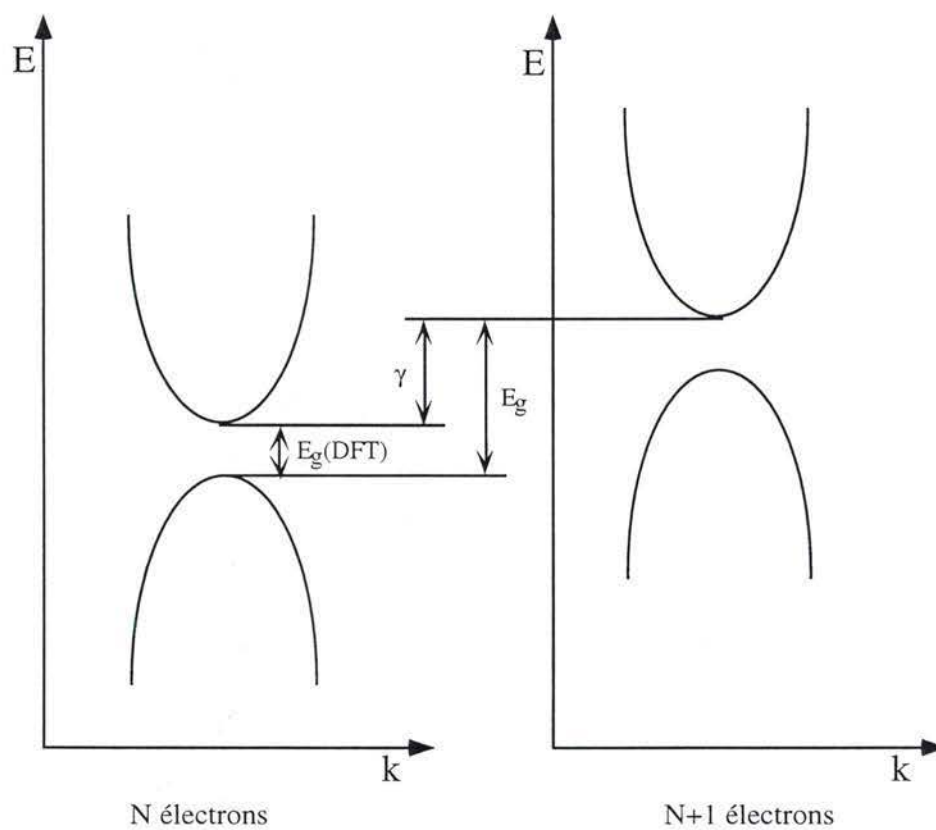


Figure VI.1.9. : Illustration des structures de bande DFT pour une densité comportant N et $N+1$ électrons. Un décalage constant γ les différencie [VI.24.].

2) *Le polyacétylène.*

Les structures de bande du polyacétylène obtenues par les différentes méthodes théoriques sont données dans les figures (VI.1.10.) à (VI.1.14.).

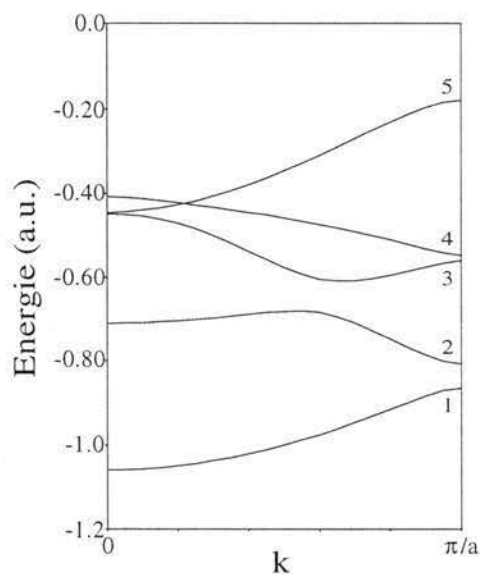


Figure VI.1.10. : Structure de bande du polyacétylène calculée par le programme VEH avec des paramètres double zêta anisotropes [VI.8.].

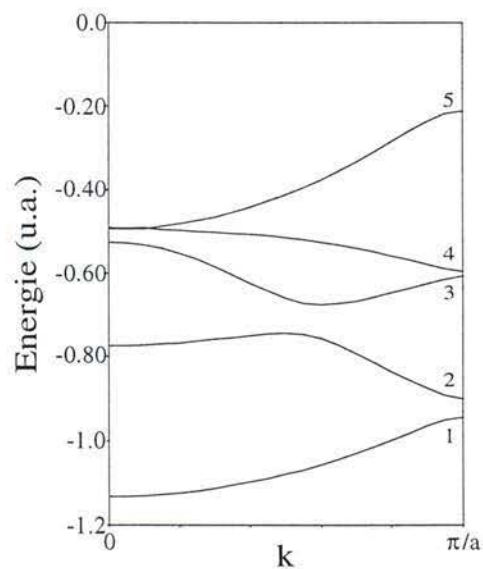


Figure VI.1.11. : Structure de bande du polyacétylène calculée par le programme PLH en base 6-31G [VI.7.].

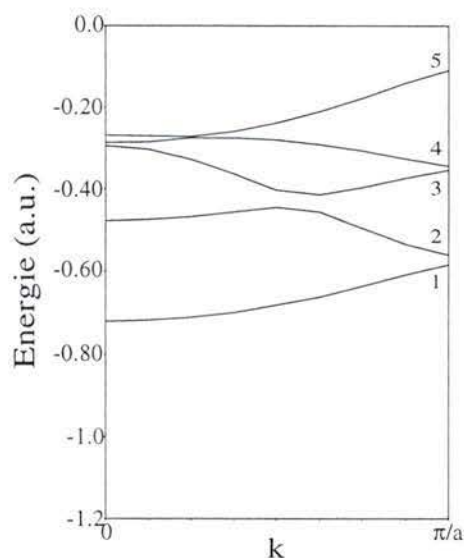


Figure VI.1.12. : Structure de bande du polyacétylène calculée par le programme POLYXA. Les bases pour les atomes de carbone et d'hydrogène correspondent respectivement aux contractions (5211/411/1) et (41/1). Les bases auxiliaires pour représenter la densité de charge et le terme d'échange et de corrélation sont pour le carbone (5,2;5,2) et pour l'hydrogène (5,1;5,1) [VI.9.].

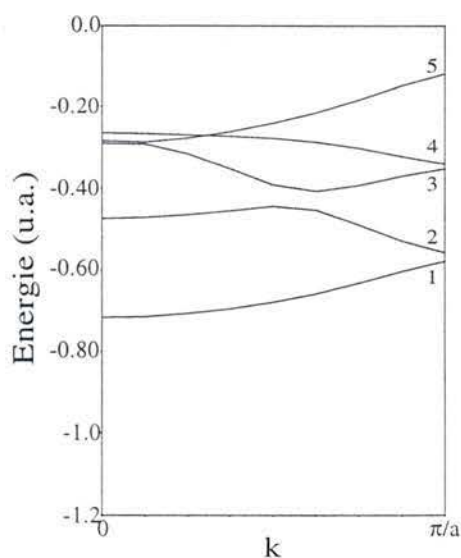


Figure VI.1.13. : Structure de bande du polyacétylène calculée par le programme CORNING. La base contient environ 15000 ondes planes par point k, et les pseudopotentiels utilisés sont ceux de M. Teter [VI.10.].

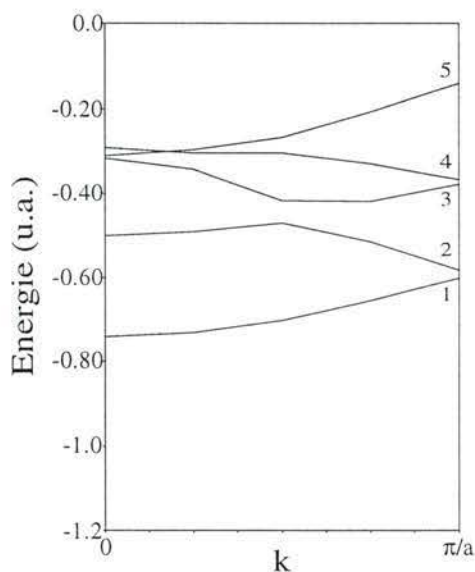


Figure VI.1.14. : Structure de bande du polyacétylène calculée par le programme CP. La base contient environ 5000 ondes planes par point k , et les pseudopotentiels utilisés sont ceux de Bachelet et al.[VI.11.].

Comme nous l'avons déjà constaté dans le cas du polyéthylène, les structures de bande possèdent la même allure générale peu importe la méthode théorique utilisée. Les cinq bandes de valence peuvent être classées en deux catégories. Les bandes dénotées de 1 à 4 dans les différentes figures sont de type σ où les contributions proviennent des orbitales atomiques $2s$ et $2p_{\sigma}$ des atomes de carbone et $1s$ de l'atome d'hydrogène. La cinquième bande est une bande de type π , qui est relativement large.

L'examen des différentes valeurs présentées dans le tableau (VI.1.2.) montre qu'il existe des tendances différentes entre les méthodes théoriques utilisées.

	LB 5	Δ LB (1-2)	Δ LB (3-4)	PI	E_g
Expérience				0.173 (1)	0.051 (2)
VEH	0.266	0.057	0.013	0.179	0.076
PLH	0.282	0.043	0.011	0.211	0.195
POLYXA	0.160	0.023	0.010	0.109	0.027
CP	0.171	0.019	0.010		0.024
CORNING	0.170	0.021	0.010		0.025

Tableau VI.1.3. : Comparaison des caractéristiques de la structure de bande du polyacétylène déterminée par différentes méthodes théoriques et expérimentales. Toutes les valeurs sont données en u.a..

(1) [VI.25.], (2) [VI.26.].

Les différentes valeurs issues des calculs PLH et VEH sont toujours largement supérieures à celles provenant des approches POLYXA, CP et CORNING. La bande interdite déterminée expérimentalement vaut 0.051 u.a. [VI.25.], elle est donc surestimée par les techniques Hartree-Fock et VEH et sous-estimée par la théorie de la fonctionnelle de la densité. La discontinuité du potentiel d'échange et de corrélation dans les approches DFT explique la différence avec la valeur expérimentale. L'absence de corrélation électronique dans le programme PLH se fait fortement ressentir, c'était déjà le cas lors de l'étude du polyéthylène. La valeur de E_g issue de la technique VEH se rapproche mieux de l'expérience. En base double zêta isotrope, Brédas et al. [VI.27.] ont estimé la bande interdite à 0.053 u.a.. Le choix des paramètres représentant les potentiels atomiques sur l'évaluation des différentes propriétés est donc crucial. Les bons résultats obtenus par la technique VEH pourraient être attribués au fait que ce ne soit pas une méthode auto-cohérente. Ainsi l'estimation des valeurs propres se fait toujours dans un potentiel à $N-1$ électrons. Ce qui n'est pas le cas en méthode Hartree-Fock où l'énergie de la LUCO est évaluée dans un potentiel à N électrons.

Nous observons dans les structures de bande électroniques que les bandes 1 et 2 d'une part, et les bandes 3 et 4 d'autre part, sont pratiquement dégénérées à la fin de la zone de Brillouin ($k=\pi/a$). Cette différence est de l'ordre de quelques millièmes d'unités atomiques. Elles sont dues à l'alternance des longueurs de liaison entre les atomes de carbone ($\Delta r = 0.08$ Å). La dégénérescence serait parfaite si toutes les longueurs de liaisons étaient identiques. Alors, la bande interdite deviendrait nulle et le polymère serait conducteur.

VI.2. Optimisation de géométrie du polyacétylène.

Nous venons d'étudier la structure de bande du polyéthylène et du polyacétylène afin de faire ressortir les particularités des différentes méthodes théoriques. Nous avons aussi optimisé les paramètres géométriques d'une chaîne de polyacétylène isolée.

Les schémas DFT-PW permettent d'optimiser la géométrie du système pour une taille de maille fixée. Ainsi, il sera nécessaire de mener plusieurs optimisations. En modifiant la taille de la maille suivant les forces résiduelles agissant sur les atomes, nous optimisons la géométrie du système.

Les autres programmes à notre disposition (PLH, POLYXA), ne nous permettent pas d'optimiser la géométrie. Pour estimer la valeur des paramètres géométriques polymères, nous les avons extrapolés sur base des valeurs obtenues pour des oligomères homologues de taille croissante. Pour ces optimisations, nous avons utilisé le programme GAUSSIAN 94 [VI.28.] permettant de mener des calculs par les théories Hartree-Fock et de la fonctionnelle de la densité.

Afin d'extrapoler les longueurs de liaisons doubles et simples, nous optimisons la géométrie d'oligomères composés de six à vingt atomes de carbone pour les méthodes Hartree-Fock et MP2. En théorie de la fonctionnelle de la densité, les valeurs convergeant moins rapidement, nous avons été jusqu'aux oligomères comportant trente atomes de carbone. Nous construisons deux graphiques à partir des longueurs de la liaison centrale (double ou simple) de la molécule en fonction du nombre d'atomes de carbone dans l'oligomère. Pour extrapoler les valeurs à l'infini, nous avons utilisé la fonction [VI.29.,VI.30.] :

$$F(N) = a + b \exp(-cN)$$

où N représente le nombre d'atomes de carbone dans l'oligomère. L'ajustement des paramètres est mené sur les plus grands oligomères. Ensuite une seconde procédure d'ajustement est faite avec un point supplémentaire. La différence ainsi obtenue pour le paramètre "a" constitue la précision de sa détermination. Dans nos extrapolations, elle est de quelques dix-millièmes d'Angström.

Nous avons choisi les bases 6-31G et 6-31G(d,p) pour les calculs oligomères en méthodes HF, LDA et B3LYP. Pour les optimisations en ondes planes, nous avons limité la base à environ 21000 fonctions, ce qui correspond à un seuil de 33 Ryd. Les pseudopotentiels utilisés sont ceux de Bachelet et al. [VI.11.] pour l'hydrogène et de Trouilliers et Martins [VI.31.] pour le carbone. La maille comprend vingt-quatre atomes de carbone.

Une publication récente de Choi et al. [VI.32.] confirme le choix adéquat des bases 6-31G(d,p). Selon leurs résultats, étendre la base au-delà de 6-31G(d,p) n'améliore pas l'estimation des longueurs de liaison tant en méthode MP2 qu'en théorie de la fonctionnelle de la densité.

Les résultats des optimisations de géométrie du polyacétylène trans sont présentés dans le tableau (VI.2.1.). Tous donnent une structure dimérisée, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. La théorie de Peierls permet d'expliquer cette dimérisation. La structure d'une chaîne régulière dont la bande de valence est partiellement occupée ne sera jamais stable puisque l'on peut toujours trouver une distorsion menant à des longueurs de liaisons alternantes pour lesquelles il existe une bande interdite proche du niveau de Fermi. Il en résulte une stabilisation des états liants.

Méthode	Base	C=C	C-C	ΔR
Expérience (1)		1.36	1.44	0.08
HF	6-31G	1.338	1.451	0.113
	6-31G(d,p)	1.332	1.456	0.124
MP2	6-31G(d,p) (2)	1.363	1.430	0.067
LDA	6-31G	1.368	1.391	0.023
	6-31G(d,p)	1.368	1.388	0.020
BLYP	6-31G(d,p) (2)	1.389	1.422	0.033
B3LYP	6-31G	1.373	1.427	0.054
	6-31G(d,p)	1.368	1.426	0.058
CP	PW (33 Ryd)	1.351	1.407	0.056

Tableau VI.2.1. : Longueurs de liaisons doubles et simples (en Å) du polyacétylène déterminées par différentes méthodes théoriques et expérimentales. (1) [VI.2.], (2) [VI.32.].

L'accord entre les résultats LDA issus des calculs oligomères et polymères n'est pas bon, tant au niveau des longueurs de liaison doubles et simples qu'au niveau de l'alternance. Les calculs d'optimisation de géométrie du polyacétylène sont extrêmement sensibles au nombre d'atomes de carbone dans la maille. En effet, à titre d'illustration, nous avons mené des optimisations pour des cellules unités comportant quatre et seize atomes de carbone. Dans le premier cas, les longueurs de liaison obtenues valent respectivement 1.308 Å et 1.519 Å ($\Delta R = 0.210$ Å). Dans le second cas, elles sont égales à 1.341 Å et 1.419 Å ($\Delta R = 0.078$ Å). Ainsi, lorsque le nombre d'atomes de carbone dans la maille augmente, la longueur de la liaison double a tendance à s'accroître tandis que la liaison simple c'est l'inverse, elle diminue. L'idéal aurait été d'augmenter encore le nombre de carbones dans la maille mais cela n'a pas été possible pour

deux raisons souvent rencontrées en chimie calculatoire, l'espace mémoire nécessaire et un temps de calcul trop importants.

Les longueurs de liaisons doubles sont sous-estimées d'environ $3 \cdot 10^{-2}$ Å en méthode Hartree-Fock. Tandis qu'elles sont surestimées pour les méthodes incluant de la corrélation électronique (de l'ordre de 1 à $2 \cdot 10^{-2}$ Å). Il ressort de l'étude des longueurs de liaison simples qu'elles sont plus courtes de 1 à $5 \cdot 10^{-2}$ Å dans les schémas contenant un terme de corrélation et qu'elles sont plus longues en HF (10^{-2} Å). L'erreur entre les longueurs de liaison simple et la valeur expérimentale allant dans un sens et celle entre les longueurs de liaison double et la valeur expérimentale allant dans le sens opposé, cela mène à un désaccord plus important de l'alternance elle-même.

L'amplitude de l'alternance des longueurs de liaison est largement surestimée en Hartree-Fock. L'introduction de la corrélation électronique réduit nettement cette amplitude, qui devient alors inférieure à celle déterminée expérimentalement. Suhai [VI.33.] a étudié la contribution des différents potentiels (Coulomb, échange et corrélation) sur la distortion de Peierls. L'optimisation de géométrie en tenant compte uniquement du potentiel de Coulomb, donne une différence entre les liaisons simple et double de 0.099 Å. Si le potentiel d'échange exact de Hartree-Fock est introduit, l'alternance de liaison augmente jusqu'à 0.120 Å. La corrélation électronique réduit la différence entre les longueurs de liaison, $\Delta R = 0.079$ Å.

La fonctionnelle LDA (c'est-à-dire $X\alpha$ pour l'échange et Perdew-Zunger en ce qui concerne la corrélation) donne l'alternance la plus faible. La valeur ΔR augmente quand on considère des fonctionnelles incluant une correction du gradient de la densité, BLYP et B3LYP. Cette dernière donne une estimation qui devient comparable à celle issue de la méthode MP2. Selon Suhai, les procédures DFT dans l'approximation locale pour le potentiel d'échange (avec ou sans potentiel de corrélation) sous-estiment sérieusement l'alternance des liaisons. La correction du gradient semble très importante tant pour le potentiel d'échange que pour celui de corrélation. Les fonctionnelles hybrides d'échange semblent très performantes. Lorsqu'elles sont combinées à la fonctionnelle de corrélation tenant compte du gradient, LYP, elles mènent à une relativement bonne estimation de l'alternance de liaison.

VI.3. Conclusions.

Nous avons tout d'abord déterminé les structures de bande du polyéthylène et du polyacétylène calculées pour la géométrie expérimentale par différentes méthodes théoriques utilisant deux types de bases, les fonctions gaussiennes et les ondes planes "secondées" par des pseudopotentiels. Pour un polymère donné, toutes les structures de bande ont la même allure générale peu importe la technique utilisée. Nous avons cependant pu faire ressortir des tendances générales. En méthodes Hartree-Fock et VEH, la largeur des bandes, la bande interdite et le potentiel d'ionisation sont largement surestimés par rapport aux valeurs expérimentales. Le manque de corrélation électronique est la cause principale. Les résultats provenant de la théorie de la fonctionnelle de la densité sont franchement inférieurs aux valeurs issues des méthodes précédentes et de l'expérience. La sous-estimation de la bande interdite s'explique par la discontinuité du potentiel d'échange-corrélation lorsque l'on change le nombre d'électrons d'une unité. Aucune fonctionnelle ne tient compte de cette modification.

L'optimisation de la géométrie du polyacétylène fait également ressortir des tendances générales. Avec toutes les méthodes, nous obtenons une géométrie dimérisée due à la distorsion de Peierls. En approximation de la densité locale, les résultats issus des calculs oligomères et polymères ne sont pas en bon accord. Les premiers donnent une alternance beaucoup plus faible que les seconds. Ceci est dû à la nécessité d'utiliser une maille comportant un très grand nombre d'atomes de carbone.

La longueur de la liaison double est largement sous-estimée en théorie Hartree-Fock. Dans les méthodes incluant de la corrélation électronique (MP2 et DFT), elle augmente nettement. Par contre concernant la liaison simple, c'est l'inverse. Elle est surestimée en Hartree-Fock et diminue fortement sous l'effet de la corrélation électronique. Tout ceci a pour conséquence : une alternance des longueurs de liaison surestimée en Hartree-Fock, l'introduction de la corrélation la réduit fortement jusqu'à être inférieure à la valeur expérimentale. L'introduction du gradient de la densité électronique augmente l'alternance par rapport à la valeur issue de l'approximation de la densité locale et rend donc meilleure la comparaison avec l'expérience. Ce sont les méthodes MP2 et hybride (B3LYP) qui donnent les meilleurs résultats.

VII. CONCLUSIONS.

Les nombreuses méthodes de la chimie quantique utilisées tout au long de ce travail (VEH, Hartree-Fock, post Hartree-Fock, théorie de la fonctionnelle de la densité incluant ou non la correction due au gradient), ainsi que les deux types de dynamique moléculaire, ont montré leurs avantages et leurs limites.

Les molécules.

La tendance générale qui ressort lors de l'optimisation de la géométrie des molécules (H_2 , N_2 , F_2 , HF, CO, CO_2 , H_2O) par la théorie Hartree-Fock est une sous-estimation des longueurs de liaisons. Lorsque nous introduisons la corrélation électronique par les schémas post Hartree-Fock et DFT, nous obtenons des résultats légèrement supérieurs aux valeurs expérimentales. De manière générale, ce sont les méthodes MP2 et B3LYP qui donnent les estimations les plus proches de l'expérience.

L'étude des fréquences de vibration des molécules de petite taille, nous a permis de caractériser les méthodes de dynamique moléculaire de Car-Parrinello et de Born-Oppenheimer. Dans le premier type de dynamique, le choix adéquat de l'intervalle de temps et de la masse fictive est primordial pour rester sur la trajectoire de Born-Oppenheimer, nous ne pouvons d'ailleurs pas descendre sous un rapport $\Delta t^2/\mu$ déterminé. Nous avons constaté un transfert d'énergie entre les degrés de liberté ioniques et électroniques. Ce transfert est d'autant plus important que la masse fictive augmente. Il en résulte une diminution de la fréquence de vibration. Il apparaît qu'une relation linéaire existe entre cette masse fictive et la fréquence de vibration. En extrapolant la fréquence à une masse fictive nulle, nous supprimons l'effet de ce couplage. Dans le domaine d'intervalle de temps permis, nous n'avons perçu aucune influence entre la fréquence de vibration et le Δt .

La dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer ne nécessite que le test de l'intervalle de temps puisque la masse fictive n'intervient pas dans ce type de dynamique. Ici aussi, nous devons limiter l'intervalle de temps pour estimer correctement les fréquences de vibration. Ceci provient de l'évolution des forces ressenties par les atomes entre deux itérations. Une procédure de type prédiction-correction pourrait vraisemblablement remédier à ce problème.

Les fréquences de vibration calculées par la méthode Hartree-Fock sont largement surestimées. L'introduction de la corrélation électronique améliore sensiblement les résultats. La comparaison entre les fréquences de vibration issues des calculs dynamiques et statiques montre que les premières sont légèrement inférieures aux secondes. En effet lors du calcul dynamique, les valeurs comprennent une contribution d'anharmonicité.

Les polymères.

Que ce soit pour la structure de bande du polyéthylène ou du polyacétylène, nous observons les mêmes tendances par les différentes techniques de calculs. D'une part, les théories Hartree-Fock et VEH fournissent de trop grandes valeurs de la bande interdite, car on ne tient pas compte de la corrélation électronique. D'autre part, la théorie de la fonctionnelle de la densité sous-estime le gap. Nous l'expliquons par la discontinuité du potentiel d'échange-corrélation lorsque le nombre d'électrons change d'une unité.

L'optimisation de la géométrie d'une chaîne isolée de polyacétylène donne une structure plus ou moins dimérisée selon la méthode théorique utilisée. La technique Hartree-Fock surestime largement l'alternance des longueurs de liaisons à l'inverse des méthodes incluant la corrélation électronique. Ceci est dû à des effets contraires sur les longueurs de liaisons simples et doubles lors de l'introduction de la corrélation. La méthode de l'approximation de la densité locale est celle qui donne l'alternance la plus faible, si l'on tient compte du gradient, on améliore sensiblement l'estimation. Ce sont les méthodes MP2 et B3LYP qui donnent les meilleurs résultats, ce qui était déjà le cas lors de l'étude des petites molécules.

Les perspectives.

A l'issue de cette recherche, il nous semblerait intéressant de poursuivre notre travail dans deux directions, l'une de programmation et l'autre de simulations proprement dites.

Dans le premier axe, il nous paraît nécessaire d'aller au-delà de l'approximation de la densité locale. En effet, les fonctionnelles incluant le gradient de la densité sont plus performantes lors de l'optimisation de géométrie et de la détermination des fréquences de vibration. Pour les optimisations, il serait également profitable d'introduire la technique du gradient conjugué au lieu de la technique de la plus forte pente. Cela

réduirait fortement le nombre d'itérations pour atteindre le minimum. Lors de l'optimisation de géométrie de systèmes périodiques tels que les polymères, il serait utile de faire varier la taille de la maille. Ceci faciliterait grandement l'optimisation de géométrie.

Dans le second axe, il nous semble intéressant de faire intervenir dans nos simulations des phénomènes intermoléculaires, tels l'effet du solvant sur les molécules, l'empilement cristallin qui doit jouer un rôle sur les propriétés électroniques des polymères, et enfin étudier certains mécanismes réactionnels.

VIII. ANNEXES.

VIII.A1. Les fonctionnelles d'échange et de corrélation.

1. Les fonctionnelles d'échange.

1.a. Les fonctionnelles $X\alpha$ de Slater.

$$f_{X\alpha} = -\frac{9}{4}\alpha\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{4/3}$$

$\alpha = 1$ pour la fonctionnelle $X\alpha$ de Slater

$\alpha = 2/3$ pour la fonctionnelle de Kohn-Sham en approximation LDA.

1.b. La fonctionnelle de Becke.

$$f_B = \sum_{\sigma}^{\alpha,\beta} \left[-\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} - \frac{bx_{\sigma}^2}{1 + 6bx_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} \right] \rho_{\sigma}(\mathbf{r})^{4/3}$$

b est une constante

$$x_{\sigma} = \frac{\gamma_{\sigma\sigma}}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})^{4/3}}; \gamma_{\sigma\sigma} = \nabla \rho_{\sigma} \cdot \nabla \rho_{\sigma}$$

2. Les fonctionnelles de corrélation.

2.a. La fonctionnelle de Perdew et Zunger.

$$f_{PZ} = \rho \epsilon_c(r_s)$$

$$\text{où } \rho = \frac{4\pi}{3} r_s^3$$

$$\text{si } r_s \geq 1 \text{ u.a.} \quad \epsilon_c = \frac{-0.1432}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334 r_s}$$

$$\text{si } r_s < 1 \text{ u.a.} \quad \epsilon_c = -0.0480 + 0.0311 \ln(r_s) - 0.0116 r_s + 0.0020 r_s \ln(r_s)$$

2.b. La fonctionnelle de Vosko, Wilk, Nusair.

$$f_{\text{VWN}} = \rho \varepsilon_c(x, \zeta)$$

$$\text{où } \rho = \rho_\alpha + \rho_\beta ; x = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/6} ; \zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_c(x, \zeta) = & \varepsilon_c^P(x) + \varepsilon_c^A(x) \left\{ \frac{9}{8} \left[(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2 \right] \right. \\ & \left. \times \left\{ 1 + \left[\frac{4}{9(2^{1/3}-1)} \frac{\varepsilon_c^F(x) - \varepsilon_c^P(x)}{\varepsilon_c^A(x)} - 1 \right] \zeta^4 \right\} \right\} \end{aligned}$$

Les différents $\varepsilon_c^X(x)$ correspondent à :

$$\varepsilon_c^X(x) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(2x_0+b)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\}$$

$$\text{où } X(x) = x^2 + bx + c ; Q = (4c - b^2)^{1/2}$$

où A, b, c et x_0 sont des constantes de valeurs différentes pour chaque $\varepsilon_c^X(x)$.

2.c. La fonctionnelle de Lee, Yang, Parr.

$$\begin{aligned} f_{\text{LYP}} = & -\frac{4a}{1+d\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} - 2^{11/3} \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} ab\omega(\rho) \rho_\alpha \rho_\beta (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) \\ & - ab\omega(\rho) \left[\frac{1}{9} \rho_\alpha \rho_\beta \{ 1 - 3\delta(\rho) - [\delta(\rho) - 11] - \rho_\beta^2 \} \right] \gamma_{\alpha\alpha} \\ & - ab\omega(\rho) \left[\frac{1}{9} \rho_\alpha \rho_\beta [47 - 7\delta(\rho)] - \frac{4}{3} \rho^2 \right] \gamma_{\alpha\beta} \\ & - ab\omega(\rho) \left[\frac{1}{9} \rho_\alpha \rho_\beta \{ 1 - 3\delta(\rho) - [\delta(\rho) - 11] - \rho_\alpha^2 \} \right] \gamma_{\beta\beta} \end{aligned}$$

$$\text{où } \omega(\rho) = \frac{\exp(-c\rho^{-1/3})}{1+d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3} ; \delta(\rho) = c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1+d\rho^{-1/3}} ; \gamma_{\sigma\tau} = \nabla \rho_\sigma \cdot \nabla \rho_\tau$$

où a, b, c, d sont des constantes.

3. L'énergie d'échange-corrélation hybride.

$$E_{\text{xc}} = A E_X^{\text{Slater}} + (1-A) E_X^{\text{HF}} + B \Delta E_X^{\text{Becke}} + C E_C^{\text{LYP}} + (1-C) E_C^{\text{VWN}}$$

où A, B, C sont des constantes.

VIII.A2. Formules de base de chimie et de physique quantique.

Dans ce paragraphe, nous reprenons les formules principales des méthodes Hartree-Fock et de la fonctionnelle de la densité utilisant des fonctions gaussiennes. Par convention, les indices (i,j) représentent les orbitales moléculaires, $\phi_i(\mathbf{r})$, tandis que (p, q, r, s) désignent les orbitales atomiques, $\omega_p(\mathbf{r})$. (A) nomme les atomes.

A.2.1. La méthode Hartree-Fock.

Les orbitales moléculaires :

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_p c_{pi} \omega_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$$

Le système séculaire :

$$\sum_p c_{pi} (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) = 0$$

Le déterminant séculaire :

$$\left| (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) \right| = 0$$

L'opérateur à un électron de Hartree-Fock :

$$F(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \sum_j \{2J_j(\mathbf{r}) - K_j(\mathbf{r})\}$$

L'opérateur de répulsion de Coulomb :

$$J_j(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \left\{ \int \phi_j(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} d\mathbf{r}' \right\} \phi_i(\mathbf{r})$$

L'opérateur d'échange :

$$K_j(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \left\{ \int \phi_j(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} d\mathbf{r}' \right\} \phi_j(\mathbf{r})$$

Les intégrales entre orbitales moléculaires :

$$\begin{aligned}
J_{ij} &= \int \phi_i(\mathbf{r}) J_j(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= \int \phi_i(\mathbf{r}) \left\{ \int \phi_j(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} d\mathbf{r}' \right\} \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= \int \int \phi_j(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' d\mathbf{r}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K_{ij} &= \int \phi_i(\mathbf{r}) K_j(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= \int \phi_i(\mathbf{r}) \left\{ \int \phi_j(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} d\mathbf{r}' \right\} \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= \int \int \phi_j(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' d\mathbf{r}
\end{aligned}$$

Les intégrales entre orbitales atomiques :

$$S_{pq} = \int \omega_p(\mathbf{r}) \omega_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$\begin{aligned}
F_{pq} &= \int \omega_p(\mathbf{r}) F(\mathbf{r}) \omega_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= T_{pq} - \sum_A Z_A V_{pq|A} + \sum_r \sum_s D_{rs} \{2(pq|rs) - (pr|qs)\}
\end{aligned}$$

$$T_{pq} = \int \omega_p(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 \right\} \omega_p(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$V_{pq|A} = \int \omega_p(\mathbf{r}) |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^{-1} \omega_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$(pq|rs) = \int \int \omega_p(\mathbf{r}) \omega_q(\mathbf{r}) |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \omega_r(\mathbf{r}') \omega_s(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

$$(pq||rs) = (pq|rs) - (pr|qs)$$

Les résultats :

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$$

$$D_{pq} = \sum_j c_{pj}^* c_{qj}$$

A.2.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité.

Les orbitales moléculaires :

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_p c_{pi} \omega_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$$

Le système séculaire :

$$\sum_p c_{pi} (F_{pq} - \epsilon_i S_{pq}) = 0$$

Le déterminant séculaire :

$$\left| (F_{pq} - \epsilon_i S_{pq}) \right| = 0$$

L'opérateur à un électron de Kohn-Sham :

$$F(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + V_e(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\mathbf{r})$$

L'opérateur de répulsion de Coulomb :

$$V_e(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j 2 J_j(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j 2 \left\{ \int \phi_j(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} d\mathbf{r}' \right\} \phi_i(\mathbf{r})$$

ou

$$V_e(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}'$$

avec $\rho(\mathbf{r}')$ représentant la densité électronique en \mathbf{r}' .

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i(\mathbf{r})^* \phi_i(\mathbf{r})$$

Sambe et Felton [A.1.] ont suggéré d'approximer la véritable densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ apparaissant dans le terme d'interaction électronique par $\rho'(\mathbf{r})$ la densité électronique "fittée" exprimée par une autre base de fonctions gaussiennes, ω_u , suivant le schéma de Dunlap [A.2.].

$$\rho(\mathbf{r}) \approx \rho'(\mathbf{r}) = \sum_u \rho_u \omega_u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$$

Godbout et al. [A.3.] ont proposé des bases. Mais généralement, la base de fonctions consiste en celle servant à représenter les fonctions d'onde que l'on décontracte et dont les exposants sont multipliés par un facteur 2.

Le potentiel d'échange et de corrélation :

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \frac{\partial \left(\int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \right)}{\partial \rho(\mathbf{r})} \cdot \phi_i(\mathbf{r})$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par particule.

Soit, on calcule ce terme numériquement, soit on représente $\mu_{xc}(\mathbf{r})$, par une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes, ω_v :

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \sum_v \mu_v \omega_v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$$

Il est dès lors permis de calculer le potentiel analytiquement. Couramment la base est issue des fonctions servant à représenter les orbitales atomiques que l'on décontracte et dont les exposants sont multipliés par un facteur 1/3.

Les intégrales entre orbitales atomiques :

$$S_{pq} = \int \omega_p(\mathbf{r}) \omega_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$F_{pq} = \int \omega_p(\mathbf{r}) F(\mathbf{r}) \omega_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$= T_{pq} - \sum_A Z_A V_{pq|A} + \sum_u \rho_u(pq|u) + \sum_v \mu_v(pqv)$$

$$T_{pq} = \int \omega_p(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 \right\} \omega_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$V_{pq|A} = \int \omega_p(\mathbf{r}) |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^{-1} \omega_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$(pq|rs) = \int \int \omega_p(\mathbf{r}) \omega_q(\mathbf{r}) |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \omega_r(\mathbf{r}') \omega_s(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

$$(pq|u) = \int \int \omega_p(\mathbf{r}) \omega_q(\mathbf{r}) |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \omega_u(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

$$(qpv) = \int \omega_p(\mathbf{r}) \omega_q(\mathbf{r}) \omega_v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Les résultats :

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$$

$$D_{pq} = \sum_j c_{pj}^* c_{qj}$$

VIII.A3. Formules de base de chimie et de physique quantique pour les calculs polymères.

Nous donnons dans cette annexe les formules de base pour les calculs polymères se basant sur les théories de Hartree-Fock et de la fonctionnelle de la densité une base de fonctions gaussiennes. Nous gardons les mêmes conventions que celles choisies à l'annexe 2. Les lettres (h, g, f) en indice supérieur réfèrent à la position de la cellule unité.

Les orbitales moléculaires :

$$\phi_{ik}(\mathbf{r}) = N_c^{-1/2} \sum_h e^{ikh\mathbf{a}} \sum_p c_{pi}(k) \omega_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - h\mathbf{a}\mathbf{e}_z)$$

Le système séculaire :

$$\sum_p c_{pi} \left\{ \sum_h e^{ikh\mathbf{a}} [F_{pq}^h - \varepsilon_i(k) S_{pq}^h] \right\} \equiv \sum_p c_{pi}(k) \{F_{pq}(k) - \varepsilon_i(k) S_{pq}(k)\} = 0$$

Le déterminant séculaire :

$$\left| \left\{ \sum_h e^{ikh\mathbf{a}} [F_{pq}^h - \varepsilon_i(k) S_{pq}^h] \right\} \right| \equiv \left| \{F_{pq}(k) - \varepsilon_i(k) S_{pq}(k)\} \right| = 0$$

L'opérateur à un électron de Hartree-Fock :

$$F(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_h \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - h\mathbf{a}\mathbf{e}_z|} + \sum_j \int dk \{2J_j(k, \mathbf{r}) - K_j(k, \mathbf{r})\}$$

L'opérateur à un électron de Kohn-Sham :

$$F(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_h \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - h\mathbf{a}\mathbf{e}_z|} + V_e(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\mathbf{r})$$

L'opérateur de répulsion de Coulomb :

$$J_j(k, \mathbf{r}) \phi_i(k', \mathbf{r}) = \left\{ \int \phi_j^*(k, \mathbf{r}') \phi_j(k, \mathbf{r}') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} d\mathbf{r}' \right\} \phi_i(k', \mathbf{r}) \quad \text{HF ou DFT}$$

$$V_e(\mathbf{r}) \phi_i(k', \mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i(k', \mathbf{r}) d\mathbf{r}' \quad \text{DFT}$$

où $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{a}{2\pi} \int dk n_i(k) |\phi_i(k, \mathbf{r})|^2$ est la densité électronique

où $\rho(\mathbf{r})$ peut s'exprimer par $\rho(\mathbf{r}) \approx \rho'(\mathbf{r}) = \sum_u \rho_u \omega_u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$

L'opérateur d'échange (HF) :

$$K_j(k, \mathbf{r}) \phi_i(k', \mathbf{r}) = \left\{ \int \phi_j^*(k, \mathbf{r}') \phi_i(k, \mathbf{r}') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} d\mathbf{r}' \right\} \phi_j(k, \mathbf{r})$$

Le potentiel d'échange d'échange-corrélation (DFT) :

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) \phi_i(k, \mathbf{r}) = \frac{\partial \left(\int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \right)}{\partial \rho(\mathbf{r})} \cdot \phi_i(k, \mathbf{r})$$

où $\mu_{xc}(\mathbf{r})$ peut être représenté par $\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \sum_v \mu_v \omega_v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$

Les intégrales entre orbitales moléculaires :

$$\begin{aligned} J_{ij}(k, k') &= \int \phi_i(k, \mathbf{r}) J_j(k', \mathbf{r}) \phi_i(k, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int \phi_i(k, \mathbf{r}) \left\{ \int \phi_j(k', \mathbf{r}') \phi_j(k', \mathbf{r}') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} d\mathbf{r}' \right\} \phi_i(k, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int \int \phi_j(k', \mathbf{r}') \phi_j(k', \mathbf{r}') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \phi_i(k, \mathbf{r}) \phi_i(k, \mathbf{r}) d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_{ij}(k, k') &= \int \phi_i(k, \mathbf{r}) K_j(k', \mathbf{r}) \phi_i(k, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int \phi_i(k, \mathbf{r}) \left\{ \int \phi_j(k', \mathbf{r}') \phi_i(k', \mathbf{r}') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} d\mathbf{r}' \right\} \phi_j(k, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int \int \phi_j(k', \mathbf{r}') \phi_i(k', \mathbf{r}') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \phi_i(k, \mathbf{r}) \phi_j(k, \mathbf{r}) d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \end{aligned}$$

Les intégrales entre orbitales atomiques :

$$S_{pq}^h = \int \omega_p^0(\mathbf{r}) \omega_q^h(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$F_{pq}^h = \int \omega_p^0(\mathbf{r}) F_q^h(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$= T_{pq}^h - \sum_g \sum_A Z_A V_{pq|A}^h \left| \begin{smallmatrix} g \\ A \end{smallmatrix} \right| + \sum_g \sum_f \sum_r \sum_s D_{rs}^{hl} \left\{ 2(pq^h | r^g s^f) - (pr^h | q^g s^f) \right\}$$

HF

$$F_{pq}^h = \int \omega_p^0(\mathbf{r}) F(\mathbf{r}) \omega_q^h(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$= T_{pq}^h - \sum_g \sum_A Z_A V_{pq|A}^h \left| \begin{smallmatrix} g \\ A \end{smallmatrix} \right| + \sum_g \sum_u \rho_u (pq^h | u^g) + \sum_g \sum_v \mu_v (pq^h | v^g)$$

DFT

$$T_{pq}^h = \int \omega_p^0(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 \right\} \omega_q^h(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$V_{pq}^h|_A^g = \int \omega_p^0(\mathbf{r}) |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - g\mathbf{a}\mathbf{e}_z|^{-1} \omega_q^h(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$(pq^h|r^gs^f) = \iint \omega_p^0(\mathbf{r}) \omega_q^h(\mathbf{r}) |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \omega_r^g(\mathbf{r}') \omega_s^f(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad \text{HF}$$

$$(pq^h|u^g) = \iint \omega_p^0(\mathbf{r}) \omega_q^h(\mathbf{r}) |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \omega_u^g(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad \text{DFT}$$

$$(pq^h|v^g) = \int \omega_p^0(\mathbf{r}) \omega_q^h(\mathbf{r}) \omega_v^g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{DFT}$$

Les résultats :

$$\varepsilon_1(k), \varepsilon_2(k), \varepsilon_3(k), \dots$$

$$D_{pq}^h = \frac{a}{2\pi} \sum_j \int dk c_{pj}^*(k) c_{qj}(k) e^{ikha}$$

IX. BIBLIOGRAPHIE.

I. Introduction

I.1. : W.F. van Gunsteren and H.J.C. Berendsen, *Angewandte Chemie*, Int. Ed. Engl., 992, 1990.

I.2. : M. Quack, *Femtosecond Chemistry* (Jörn Manz and Ludger Wöste, Weinheim) 1993.

I.3. : R. Car et M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, 55, 2471 (1985).

II. Méthodologie de la chimie et de la physique théorique.

II.1. : E. Schrödinger, *Ann. Physik*, 79, 361 (1926).

II.2. : A. Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (MacMillan, New York) 1982.

II.3. : M. Born et J. Oppenheimer, *Ann. Physik*, 84, 571 (1927).

II.4. : O. Stern, *Z. Physik*, 7, 249 (1921). O. Stern et W. Gerlach, *Z. Physik*, 8, 110 (1922).

II.5. : G.E. Uhlenbeck et S. Goudsmit, *Naturwiss.*, 13, 953 (1925). G.E. Uhlenbeck et S. Goudsmit, *Nature*, 117, 264 (1926).

II.6. : W. Pauli, *Z. Physik*, 31, 765 (1925).

II.7. : J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 34, 1293 (1929).

II.8. : D.H. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc. Math. Phys. Sci.*, 24, 328 (1928). V. Fock, *Z. Physik*, 61, 126 (1930).

II.9. : R. Lefebvre et C. Moser, *Correlation Effects in Atoms and Molecules*, (Interscience, London) 1969.

II.10. : J. Cizek et J. Paldus, *Physica Scripta*, 21, 251 (1980). J.A. Pople, R. Krishnan, H.B. Schlegel et J.S. Binkley, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, S14, 545 (1978).

II.11. : G.D. Purvis et R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 76, 1910 (1982).

- II.12. : M. Urban, J. Noga, S.J. Cole et R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 83, 4041 (1985). K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople et M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, 157, 479 (1989). J.D. Watts, J. Gauss et R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 98, 8718 (1993).
- II.13. : C. Møller et M.S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46, 618 (1934).
- II.14. : R.G. Parr et W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, (Oxford University Press, New York) 1989.
- II.15. : L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23, 542 (1927).
- II.16. : P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, 864 (1964).
- II.17. : W. Kohn et L.J. Sham, *Phys. Rev. A*, 140, 1133 (1965).
- II.18. : D.M. Ceperley et B.K. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, 45, 566 (1980).
- II.19. : J.C. Perdew et A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 23, 5048 (1981).
- II.20. : S.H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58, 1200 (1980).
- II.21. : C. Lee, W. Yang et R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, 785 (1988). B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll et H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, 157, 200 (1989).
- II.22. : J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 4 : The Self-Consistent Field*, (MC Graw-Hill, New York) 1974.
- II.23. : A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, 84, 5048 (1988).
- II.24. : M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanavakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Repolgle, R. Gomperts, R.L. Martin, D. J. Fox, J.S. Binkley, J.A. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez et J.A. Pople, *GAUSSIAN 94*, (Carnegie-Mellon University, Pittsburg, PA) 1995.
- II.25. : D.R. Hamann, M. Schlüter et C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, 43, 1494 (1979).
- II.26. : L. Kleinman et D.M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.*, 48, 14252 (1982).
- II.27. : C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1833 (1955).

- II.28. : J.A. Pople, P.M.W. Gill et B.G. Johnson, *Chem. Phys. Lett.*, 199, 557 (1992).
- II.29. : J. Andzelm et E. Wimmer, *J. Chem. Phys.*, 96, 1280 (1992).
- II.30. : H. Sambe et R. Felton, *J. Chem. Phys.*, 61, 3862 (1974). H. Sambe et R. Felton, *J. Chem. Phys.*, 62, 1122 (1975).
- II.31. : G.R. Walsh, *Methods of Optimization*, (J. Wiley and sons, London) 1975.
- II.32. : D.K. Remler et P.A. Madden, *Mol. Phys.*, 70, 921 (1991).
- II.33. : F. Bloch, *Z. Physik*, 52, 555 (1928).
- II.34. : N.W. Ashcroft et N.D. Mermin, *Solid State Physics*, (Holt Saunders, Philadelphia) 1976.
- II.35. : J.-M. André, J. Delhalle et J.-L. Brédas, *Quantum Chemistry Aided Design of Organic Polymers : An Introduction to the Quantum Chemistry of Polymers and its applications*, (World Scientific Publishing, Singapore), 1991.
- II.36. : J.W. Mintmire, *Density Functional Methods in Chemistry*, (J. labanowski et J. Andzelm, Springer-Verlag, New-York) 1991.
- II.37. : M.S. Miao, P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, J.J. Ladik et J.W. Mintmire, *Phys. Rev. B*, 54, 10430 (1996).
- II.38. : J.G. Fripiat, J.-M. André et J.-L. Brédas, VEI-91 dans *MOTEC-91*, (E. Clementi, ESCOM, Leiden) 1991.
- II.39. : J.-M. André, L.A. Burke, J. Delhalle, G. Nicolas et Ph. Durand, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, S13, 283 (1979).

III. Illustration numérique des méthodes de la chimie et de la physique théorique.

- III.1. : W.J. Hehre, R.F. Stewart et J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 51, 2657 (1969).
- III.2. : I. Shavitt, *Methods in Computational Physics*, (Academic Press, New-York) 1963.

III.3. : M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanavakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Repolgle, R. Gomperts, R.L. Martin, D. J. Fox, J.S. Binkley, J.A. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez et J.A. Pople, GAUSSIAN 94, (Carnegie-Mellon University, Pittsburg, PA) 1995.

III.4. : P.M.W. Gill, B.G. Johnson et J.A. Pople, J. Chem. Phys., 209, 506 (1993).

III.5. : J.-M. André, L.A. Burke, J. Delhalle, G. Nicolas et Ph. Durand, Int. J. of Quant. Chem. Symp., S13, 283 (1979).

IV. Méthodologie de la dynamique moléculaire.

IV.1. : L. Pauling et E.B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*, (Mac Graw-Hill, New York) 1935.

IV.2. : M.P. Allen et D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, (Clarendon Press, Oxford) 1987.

IV.3. : L. Verlet, Phys. Rev., 159, 98 (1967).

IV.4. : C.W. Gear, *Numerical Value Problems in Ordinary Differential Equations*, (Prentice-Hall, Princeton New York) 1971.

IV.5. : S. Nosé, J. Chem. Phys., 81, 511 (1984).

IV.6. : R. Car et M. Parrinello, Phys. Rev. Lett., 55, 2471 (1985).

IV.7. : M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias et J.D. Joannopoulos, Rev. of Mod. Phys., 64, 1045 (1992).

IV.8. : H. Hellmann, *Einführung in die Quantumchemie*, (Deuticke, Leipzig) 1937.

IV.9. : R.P. Feynman, Phys. Rev., 56, 340 (1939).

IV.10. : J. Ihm, A. Zunger et M.L. Cohen, J. Phys. C, 12, 4409 (1979).

IV.11. : P. Pulay, Mol. Phys., 17, 197 (1969).

- IV.12. : J.A. Pople, R. Krishnana, H.B. Schlegel et J.S. Binkley, *Int. J. of Quant. Chem. Symp.*, S13, 225 (1979).
- IV.13. : D.A. Gibson, I.V. Ionova et E.A. Carter, *Chemical Physics Letters*, 240, 261 (1995).
- IV.14. : A.R. Lacey, *J. Chem Ed.*, 64, 756 (1987).
- IV.15. : J.-M. André, D.H. Mosley, M.-C. André, B. Champagne, E. Clementi, J.G. Fripiat, L. Leherte, L. Pisani, D.P. Vercauteren et M. Vracko, *Exploring Aspects of Computational Chemistry*, (PUN, Namur) 1997.
- IV.16. : C.E. Dykstra et P.G. Jasien, *Chem. Phys. Lett.*, 109, 388 (1984).
- IV.17. : D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, (McGraw-Hill, New York) 1962.
- IV.18. : R.P. Futrelle et D.J. McGinty, *Chem. Phys. Lett.*, 12, 285 (1971).
- IV. 19. : H.G. Hecht, *Mathematics in Chemistry An Introduction to Modern Methods*, (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey) 1991.
- IV.20. : E.O. Brigham, *The Fast Fourier Transform*, (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey) 1974.

V. Fréquences de vibration par la dynamique moléculaire.

- V.1. : G.B. Bachelet, D.R. Hamann et M. Schlüter, *Phys. Rev. B*, 48, 4199 (1982).
- V.2. : N. Troulliers et J.L. Martins, *Phys. Rev. B*, 43, 1993 (1991).
- V.3. : V. Wathélet, F. Meloni et J.-M. André, Chapitre 11 dans *Methods and Techniques in Computational Chemistry : METECC-95*, (E. Clementi et G.C. Corongiu, STEF, Cagliari) 1995.
- V.4. : W.J. Hehre, R.F. Stewart et J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 51, 2657 (1969).
- V.5. : W.J. Hehre, R. Ditchfield et J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 56, 2257 (1972).
- V.6. : K. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger et J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 72, 650 (1980).

V.7. : M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanavakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Repolgle, R. Gomperts, R.L. Martin, D. J. Fox, J.S. Binkley, J.A. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez et J.A. Pople, GAUSSIAN 94, (Carnegie-Mellon University, Pittsburg, PA) 1995.

V.8. : V. Wathélet, B. Champagne, D.H. Mosley, J.-M. André et S. Massidda, Chem. Phys. Lett., 275, 506 (1997).

V.9. : W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer et J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, (Wiley, New York, 1986).

V.10. : V. Wathélet, B. Champagne, D.H. Mosley, E.A. Perpète et J.-M. André, J. of Mol. Struct. (Theochem), 425, 95 (1998).

V.11. : J.L. Teffo, O.N. Sulakshina et V.I. Perevalov, J. Mol. Spectrosc., 156, 48 (1992).

V.12. : D.J. Defrees, B.A. Levi, S.K. Pollack, W.J. Hehre, J.S. Binkley et J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 101, 4085 (1979).

V.13. : G. Pastore, E. Smargiassi et F. Buda, Phys. Rev. A., 44, 6334 (1991).

V.14. : M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias et J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys., 64, 1045 (1992).

V.15. : M.-L. Yeh, H.K. Dipojono et F.S. Khan, Modelling Simul. Sci. Eng., 3, 551 (1991).

V.16. : J. Mathews et R.L. Walker, *Mathematical Methods of Physics*, (Benjamin, New York) 1964.

V.17. : K.P. Huber, *Molecular Structure and Molecular Spectra* (Van Noerstrand Reinhold, New York) 1979.

V.18. : J.L. Teffo, O.N. Sulakshina et V.I. Perevalov, J. Mol. Spectr., 156, 48 (1992).

V.19. : J.A. Pople, H.B. Schlegel, R. Krishnan, D.J. Defrees, J.S. Binkley, M.J. Frisch, R.A. Whiteside, R.F. Hout et W.J. Hehre, Int. J. Quantum Chem. Symp., S15, 269 (1981).

V.20. : D.J. Defrees, B.A. Levi, S.K. Pollack, W.J. Hehre, J.S. Binkley et J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 101, 4085 (1979).

V.21. : J.M.L. Martin, J. El-Yazal et J.-P. François, Molecular Physics, 86, 1437 (1995).

V.22. : D.A. Gibson, I.V. Ionova et E.A. Carter, Chem. Phys. Lett., 240, 261 (1995).

VI. Etude du polyéthylène et du polyacétylène.

VI.1. : S. Kavesh et J.M. Schultz, J. Polym. Sci. A, 2, 243 (1970).

VI.2. : C.S. Yannoni et T.C. Clarke, Phys. Rev. Lett., 51, 1191 (1984).

VI.3. : J.-M. André, D.H. Mosley, B. Champagne, J. Delhalle, J.G. Fripiat, J.-L. Brédas, D.J. Vanderveken et D.V. Vercauteren, Chapitre 10 dans *Methods and Techniques in Computational Chemistry* : METECC-94, (E. Clementi, STEF, Cagliari) 1994.

VI.4. : J. W. Mintmire, POLYXA LDF/GTO Program, Code 6179, U.S. Naval Research Laboratory Washington, DC 20375-5000.

VI.5. : V. Wathelet, F. Meloni et J.-M. André, Chapitre 11 dans *Methods and Techniques in Computational Chemistry* : METECC-95, (E. Clementi et G.C. Corongiu, STEF, Cagliari) 1995.

VI.6. : D. Allan, CORNING code, SP-PR-22, Corning Incorporated, Corning New-York.

VI.7. : W.J. Hehre, R. Ditchfield et J.A. Pople, J. Chem. Phys., 56, 213 (1972).

VI.8. : J.L. Brédas, B. Thémans et J.-M. André, J. Chem. Phys., 78, 6137 (1983). J.-M. André, L.A. Burke, J. Delhalle, G. Nicolas et Ph. Durand, Int. J. Quant. Chem. Symp., S13, 283 (1979).

- VI.9. : F. Sim, D.R. Salahub, S. Chin et M. Dupuis, *J. Chem. Phys.*, 95, 4317 (1991).
- VI.10. : M. Teter, *Phys. Rev. B*, 48, 5031 (1991).
- VI.11. : G.B. Bachelet, D.R. Hamann et M. Schlüter, *Phys. Rev. B*, 48, 4199 (1982).
- VI.12. : N. Ueno, K. Seki, H. Fujimoto, T. Kuramoshi, K. Sigita et H. Inokuchi, *Phys. Rev. B*, 41, 1176 (1990).
- VI.13. : K. Seki, N. Ueno, U.O. Karlsson, R. Engelhardt et E.E. Koch, *Chem. Phys.*, 105, 247 (1986).
- VI.14. : K. Seki, U. Karlsson, R. Engelhardt et E.E. Koch, *Chem. Phys. Letters*, 103, 343 (1984).
- VI.15. : H. Fujimoto, T. Mori, H. Inokuchi, N. Ueno, K. Sugita et K. Seki, *Chem. Letters*, 141, 485 (1987).
- VI.16. : N. Ueno, W. Gaedeke, E.E. Koch, R. Engelhardt, R. Dudde, L. Laxhuber et H. Moehwald, *J. Mol. Electron.*, 1, 19 (1985).
- VI.17. : A. Karpfen, *J. Chem. Phys.*, 75, 238 (1981).
- VI.18. : J. Delhalle, J.M. André, S. Delhalle, R. Caudano, J.J. Pireaux et J.J. Verbist, *J. Chem. Phys.*, 60, 595 (1974).
- VI.19. : K. Seki, N. Ueno, U.O. Karlsson, R. Engelhardt et E.-E. Koch, *Chemical Physics*, 105, 247 (1986).
- VI.20. : K.J. Less et E.G. Wilson, *J. Phys. C*, 6, 3110 (1973).
- VI.21. : M. Schlüter et L.J. Sham, *Adv. in Quantum Chem.*, 21, 97 (1990).
- VI.22. : J.P. Perdew et M. Levy, *Phys. Rev. Lett.*, 51, 1884 (1983).
- VI.23. : L.J. Sham et M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.*, 51, 1888 (1983).
- VI.24. : R.W. Godby, M. Schlüter et L.J. Sham, *Phys. Rev. B*, 36, 6497 (1987).
- VI.25. : H. Shirakawa et S. Ikeda, *Polym. J.*, 2, 231 (1971).
- VI.26. : C.R. Fincher, D.L. Peebles, A.J. Heeger, M.A. Drury, Y. Matsumara et A.G. MacDiarmid, *Solid State Commun.*, 27, 489 (1978).

VI.27. : J.-L. Brédas, R.R. Chance, R.H. Baughman et R. Silbey, *J. Chem. Phys.*, 76, 3673 (1982).

VI.28 : M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanavakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Repolgle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, J.A. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez et J.A. Pople, *GAUSSIAN 94*, (Carnegie-Mellon University, Pittsburg, PA) 1995.

VI.29. : B. Champagne, D.H. Mosley et J.-M. André, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, S27, 667 (1993).

VI.30. : S. Capponi, N. Guihéry, J.-P. Malrieu, B. Miguel et D. Poilblanc, *Chem. Phys. Lett.*, 255, 238 (1996).

VI.31. : N. Trouilliers et J.L. Martins, *Phys. Rev. B*, 43, 1993 (1991).

VI.32. : C.H. Choi, M. Kertesz et A. Karpfen, *J. Chem. Phys.*, 107, 6712 (1997).

VI.33. : S. Suhai, *Phys. Rev. B*, 51, 16553 (1995).

VIII. Annexes

A.1. : H. Sambe et R. Felton, *J. Chem. Phys.*, 61, 3862 (1974). H. Sambe et R. Felton, *J. Chem. Phys.*, 62, 1122 (1975).

A.2. : B.I. Dunlap, J.W.D. Connolly et J.R. Sabin, *J. Chem. Phys.*, 71, 3396 (1979). B.I. Dunlap, J.W.D. Connolly et J.R. Sabin, *J. Chem. Phys.*, 71, 4993 (1979).

A.3. : N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, et E. Wimmer, *Can. J. Chem.*, 70, 560 (1992).

X. PUBLICATIONS.

First Principles Molecular Dynamics with the Car-Parrinello Approach.

V. Wathélet, F. Meloni et J.-M. André

Methods and Techniques in Computational Chemistry : METECC-95

Ed. E. Clementi et G.C. Corongiu, (STEF, Cagliari) 1995.

Vibrational Frequencies of Diatomic Molecules from Car-Parrinello Molecular Dynamics.

V. Wathélet, B. Champagne, D.H. Mosley, J.-M. André et S. Massidda

Chem. Phys. Lett., 275, 506 (1997).

Vibrational Frequencies of H₂O and CO₂ from Car-Parrinello Molecular Dynamics.

V. Wathélet, B. Champagne, D.H. Mosley, E.A. Perpète et J.-M. André

J. of Mol. Struct. (Theochem), 425, 95 (1998).